



CoNISMa

*Consorzio Nazionale
Interuniversitario
per le Scienze del Mare*

**UNITA' LOCALE DI RICERCA DI ANCONA
(Università Politecnica delle Marche)**

Caratterizzazione chimica, fisica, microbiologica ed ecotossicologica dei materiali di escavo e di quelli provenienti da scavi e sbancamenti nell'ambito dei lavori di realizzazione di una darsena pescherecci nel Porto di Cagliari.



Responsabile scientifico:

Prof. Francesco Regoli (Unità Locale di Ricerca di Ancona, Università Politecnica delle Marche)

Marzo 2012

INDICE

PREMESSA.....	3
1. ATTIVITA' DI CAMPIONAMENTO.....	5
2. MATERIALI E METODI DI ANALISI.....	7
2.1 ANALISI FISICO-CHIMICHE.....	7
2.1.1 CARATTERISTICHE GRANULOMETRICHE.....	7
2.1.2 AZOTO E FOSFORO TOTALI.....	7
2.1.3 SOSTANZA ORGANICA E METALLI.....	8
2.1.4 IDROCARBURI POLICICLICI AROMATICI (IPA).....	9
2.1.5 POLICLOROBIFENILI (PCB) E PESTICIDI ORGANOCORURATI.....	10
2.1.6 IDROCARBURI ALIFATICI.....	12
2.1.7 COMPOSTI ORGANOSTANNICI.....	13
2.2 ANALISI ECOTOSSICOLOGICHE.....	15
2.2.1 SAGGIO BIOLOGICO CON <i>VIBRIO FISCHERI</i>	15
2.2.2 SAGGIO BIOLOGICO CON <i>PHAEODACTYLUM TRICORNUTUM</i>	16
2.2.3 SAGGIO BIOLOGICO CON <i>PARACENTROTUS LIVIDUS</i>	17
2.3 ANALISI MICROBIOLOGICHE.....	20
2.4 ELABORAZIONE DEI RISULTATI CHIMICI ED ECOTOSSICOLOGICI CON IL MODELLO DI ANALISI DI RISCHIO SEDIQUALSOFT, E VALUTAZIONE DELL'INDICE DI PERICOLO INTEGRATO.....	20
3. RISULTATI.....	26
3.1 ANALISI FISICO-CHIMICHE.....	26
3.1.1 CARATTERISTICHE GRANULOMETRICHE.....	26
3.1.2 DESCRIZIONE MACROSCOPICA DEI SEDIMENTI.....	27
3.1.3 AZOTO E FOSFORO TOTALI.....	31
3.1.4 SOSTANZA ORGANICA E METALLI.....	32
3.1.5 IDROCARBURI POLICICLICI AROMATICI (IPA).....	34
3.1.6 POLICLOROBIFENILI (PCB) E PESTICIDI ORGANOCORURATI.....	41
3.1.7 IDROCARBURI ALIFATICI.....	50
3.1.8 COMPOSTI ORGANOSTANNICI.....	54
3.2 ANALISI ECOTOSSICOLOGICHE.....	56
3.2.1 SAGGIO BIOLOGICO CON <i>VIBRIO FISCHERI</i>	56
3.2.2 SAGGIO BIOLOGICO CON <i>PHAEODACTYLUM TRICORNUTUM</i>	58
3.2.3 SAGGIO BIOLOGICO CON <i>PARACENTROTUS LIVIDUS</i>	59
3.3 ANALISI MICROBIOLOGICHE.....	62
3.4 ELABORAZIONE DEI RISULTATI CHIMICI ED ECOTOSSICOLOGICI CON IL MODELLO DI ANALISI DI RISCHIO SEDIQUALSOFT, E VALUTAZIONE DELL'INDICE DI PERICOLO INTEGRATO.....	63
4. CLASSIFICAZIONE INTEGRATA DEI MATERIALI E CONCLUSIONI.....	74
5. BIBLIOGRAFIA CITATA.....	80
APPENDICE 1 – SCHEDE GRANULOMETRICHE.....	83-112

PREMESSA

In questa relazione vengono presentati i risultati della caratterizzazione di 29 campioni di sedimenti marini e materiali provenienti da scavi e sbancamenti nell'ambito dei lavori di realizzazione di una darsena pescherecci nel Porto di Cagliari.

Queste attività hanno previsto l'esecuzione di analisi fisiche, chimiche ed ecotossicologiche e la valutazione della qualità di questi materiali finalizzata ad attività di dragaggio e conseguenti opzioni gestionali.

Le indagini sono state effettuate tenendo conto delle prescrizioni del D.M. 24 gennaio 1996 del Ministero dell'Ambiente, integrate dalle indicazioni riportate nel "*Manuale per la movimentazione dei sedimenti marini*" del Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare redatto da ICRAM ed APAT (2007).

Tutte le attività analitiche sono state eseguite in accordo alle indicazioni e suggerimenti proposti nel quaderno "*Metodologie analitiche di riferimento*" redatto dal Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare in collaborazione con ICRAM e ANPA (AA.VV, 2001), o seguendo altre metodologie ampiamente riconosciute e standardizzate.

La classificazione dei materiali analizzati è stata elaborata secondo i criteri indicati nel Manuale ICRAM-APAT (2007) per la gestione ambientale dei sedimenti da movimentare, recentemente confermati negli Allegati Tecnici in riferimento all'art. 109 del D.Lgs. 152/06, riportante i criteri da osservare per il rilascio della autorizzazione alla immersione deliberata in mare dei materiali di escavo di fondali marini o salmastri o di terreni litoranei emersi, nonché le modalità per la esclusione della possibilità tecnica di un loro utilizzo a fini di ripascimento o di recupero oppure del loro smaltimento alternativo.

La valutazione della qualità dei sedimenti e la conseguente classificazione è basata sulla integrazione dei risultati relativi alle caratteristiche fisiche, chimiche ed ecotossicologiche dei materiali. I riferimenti chimici che contribuiscono a tale classificazione sono costituiti dai livelli chimici di base (LCB) e dai livelli chimici limite (LCL) delle sostanze nei materiali; tali livelli di riferimento sono relativi all'ambito nazionale, sebbene sarebbe opportuno avere a disposizione valori locali, così come previsto nel medesimo manuale ICRAM-APAT. Per quanto riguarda i riferimenti ecotossicologici, derivano anch'essi da una classificazione ecotossicologica descritta nel Manuale ICRAM-APAT (2007) che costituisce un riferimento suscettibile di aggiornamenti e modifiche "in funzione delle future acquisizioni scientifiche".

A tale proposito, i risultati ottenuti dalle analisi chimiche e dalle risposte dei saggi ecotossicologici sono stati anche elaborati attraverso un nuovo modello di valutazione della qualità

dei sedimenti (Sediqualsoft©) che "pesa" i diversi risultati dei vari saggi della batteria in un indice sintetico di pericolo (Piva et al., 2011; Benedetti et al., 2012).

Le attività di supporto al campionamento, quelle analitiche e di interpretazione dei risultati sono state condotte, tenendo conto delle precedenti caratterizzazioni, in collaborazione tra il personale del Consorzio Nazionale Interuniversitario per le Scienze del Mare (CoNISMa - Unità Operativa presso il Dipartimento di Scienze della Vita e dell'Ambiente dell'Università Politecnica delle Marche, Ancona), e dell'Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale (ISPRA) di Livorno.

1. ATTIVITA' DI CAMPIONAMENTO

Le attività di campionamento e le metodologie analitiche sono le stesse già descritte in relazione alle precedenti caratterizzazioni dei sedimenti provenienti dall'avamposto Est e dal lato Nord Est del Porto di Cagliari.

I campionamenti dei sedimenti e dei materiali di escavo e sbancamento sono stati effettuati in data 13-15 dicembre 2011.

Di seguito si riportano le sigle dei campioni, la lunghezza delle carote, il numero dei campioni da analizzare e le coordinate geografiche dei punti di prelievo (Tabella 1).

Tabella 1. Sigla dei campioni di sedimento prelevati nell'avamposto est, lunghezza carote, il numero dei campioni da analizzare e le coordinate geografiche delle stazioni di campionamento.

Area	Sigla	N. campioni da analizzare	COORDINATE GEOGRAFICHE (WGS 84)	
CAROTE A MARE	CA-A	4 (0-50, 50-100, 100-150, 150-200)	39° 12.670' N	09° 06.010" E
	CA-B	4 (0-50, 50-100, 100-150, 150-200)	39° 12.570' N	09° 06.640" E
	CA-C	4 (0-50, 50-100, 100-150, 150-200)	39° 12.990' N	09° 6.120' E
	CA-D	2 (0-50, 50-100)	39° 12 530' N	09° 05.430' E
CAROTE A TERRA	CA-1	3 (0-50, 300-400, 550-600)	39° 12.840 ' N	09° 06.120' E
	CA-2	3 (200-300, 300-350, 550-600)	39° 12.470' N	09° 06.290' E
	CA-3	3 (0-50, 300-350, 500-550)	39° 12.700' N	09° 06.270' E
	CA-4	3 (150-200, 300-350, 450-500)	39° 12.320' N	09° 06.820' E
	CA-5	3 (150-200, 200-250, 400-450)	39° 12.470' N	09° 06.220' E
TOTALE CAMPIONI		29		

In accordo a quanto previsto per l'assistenza e la supervisione durante la fase di campionamento, immediatamente dopo il prelievo di ciascun campione, il sedimento è stato omogeneizzato sul campo e suddiviso in due aliquote principali, una delle quali utilizzata per la fase analitica e l'altra conservata a temperatura compresa tra -18 e -25 °C per eventuali verifiche. Le modalità di trasporto e conservazione dei campioni sono indicate nella seguente Tabella 2.

Tabella 2. Contenitori utilizzati e temperature di trasporto e conservazione dei campioni di sedimento in funzione della tipologia di analisi.

PARAMETRO	CONTENITORE	TRASPORTO	CONSERVAZIONE
Granulometria	plastica	4/6 °C	4/6 °C
Sostanza organica	polietilene	4/6 °C	-18/-25 °C
Chimica organica	vetro	4/6 °C	-18/-25 °C
Metalli e inorganici	polietilene	4/6 °C	-18/-25 °C
Microbiologia¹	polietilene	4/6 °C	4/6 °C
Ecotossicologia²	polietilene	4/6 °C	4/6 °C

¹ da eseguire sul campione fresco entro le 24 ore;

² da eseguire sul campione fresco entro 10 giorni (salvo diversa indicazione prevista dagli specifici protocolli)



2. MATERIALI E METODI DI ANALISI

2.1 ANALISI FISICO-CHIMICHE

2.1.1 Caratteristiche granulometriche

Per la determinazione delle caratteristiche granulometriche dei sedimenti marini si tratta ogni campione di sedimento (circa 70 g) con una soluzione di perossido di idrogeno ed acqua distillata (1:8) per 48 h a temperatura ambiente, per facilitare la separazione dei granuli.

In seguito, si separa il sedimento su maglia da 63 μm in umido con acqua distillata; le due frazioni così ottenute vengono essiccate in stufa a 60 °C e successivamente pesate.

Si procede a vagliare la frazione > 63 μm (sabbia e ghiaia) con pile di setacci da 2000, 1000, 500, 250, 125 e 63 μm della serie ASTM; si pesa il sedimento corrispondente a ciascun intervallo e al termine delle operazioni si calcola in quale percentuale le varie frazioni sono presenti all'interno del campione.

2.1.2 Azoto e fosforo totali

Le analisi condotte, il metodo utilizzato, l'unità di misura e il limite di quantificazione per la determinazione di azoto e fosforo sono riportati in Tabella 3.

I metodi analitici si riferiscono al DM 13/09/99- Metodo Ufficiale Analisi Chimica del Suolo- G.U. Supl. Ord. N° 268 del 21/10/1999 (riferiti al peso secco)

Tabella 3. Metodiche analitiche, unità di misura e limite di quantificazione per azoto e fosforo totale nei campioni di sedimento.

	Metodo	U.M.	LOQ
Azoto totale	DM 13/09/99- Metodo Ufficiale Analisi Chimica del Suolo- G.U. Supl. Ord. N° 268 del 21/10/1999	g/Kg	0.01
Fosforo totale	DM 13/09/99- Metodo Ufficiale Analisi Chimica del Suolo- G.U. Supl. Ord. N° 268 del 21/10/1999	g/Kg	0.01

2.1.3 Sostanza organica e metalli

Per la determinazione della sostanza organica si pesano circa 3 g di campione e si lasciano in muffola a 365° per 12 ore. Si effettuano 2 pesate, una prima dell'esposizione in muffola ed una subito dopo e si determina la sostanza organica per sottrazione.

Per l'analisi dei metalli, il campione (circa 0.3 g sostanza secca, s.s.) è stato mineralizzato in bombe di teflon, con l'impiego di un forno a microonde opportunamente programmato (Milestone 1200), mediante l'aggiunta di 3 ml di HNO₃ (65%) e di 1 ml di HCl (30%) ultrapuri. Alla soluzione ottenuta è stata aggiunta una quantità di acqua ultrapura tale da raggiungere il volume finale di 25 ml. La determinazione analitica è stata effettuata sia mediante l'impiego di Spettrofotometria ad Emissione Atomica (Varian Liberty AX Sequential ICP-AES) che mediante tecniche di Assorbimento Atomico con fiamma (Varian SpectrAA 220FS) o microforno di grafite ed effetto Zeeman (Varian SpectrAA 200Z, SpectrAA 240Z) secondo metodi precedentemente descritti (Fattorini et al., 2008). La determinazione del Hg è stata eseguita tramite Spettrofotometria ad assorbimento atomico con LECO AMA 254 Advanced Mercury Analyzer, senza alcun pretrattamento del campione o preconcentrazione, e confermata mediante produzione di vapori freddi con uno specifico analizzatore di mercurio (Agilent, Cetac Quick Trace Mercury Analyzer M6100). L'accuratezza delle metodiche è stata valutata analizzando soluzioni di bianco ed appositi standard certificati di riferimento (LGC 6137; SRM-NIST 2977; SRM-NIST 1944), i quali sono stati processati con le stesse modalità dei campioni. Vengono di seguito riportati i limiti di rilevabilità, di quantificazione e la percentuale di recupero del materiale certificato (Tabelle 4 e 5).

Tabella 4. Limiti di rilevabilità e di quantificazione dei metalli.

	Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Ni	Pb	V	Zn
Rilevabilità (mg/l)	0.005	0.0005	0.00004	0.015	0.012	0.5	0.0002	0.008	0.0036	0.002	0.2
Quantificazione (mg/kg)	0.1	0.0441	0.0029	1.25	1.25	10	0.001	1.25	0.2998	0.01	1

Tabella 5. Accuratezza della analisi espressa come % del valore misurato rispetto a quello indicato per i materiali certificati (sedimento portuale).

Recupero %	Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Ni	Pb	V	Zn
SRM	95	110	108	104	85	98	99	100	99	97	97

2.1.4 Idrocarburi policiclici aromatici (IPA)

La determinazione degli idrocarburi policiclici aromatici (PAHs) è stata effettuata secondo metodiche precedentemente descritte (Bocchetti et al., 2008), utilizzando un'aliquota decongelata, omogenea del campione, pari a 3 grammi. Al momento della preparazione i campioni sono stati addizionati con 5 ml di una soluzione di KOH 0.5 M in metanolo, per l'idrolisi dei lipidi e l'estrazione solido-liquido. I campioni sono stati agitati vigorosamente ed in seguito mantenuti in movimento per una notte intera a 4°C. Il completamento dell'idrolisi della componente lipidica e l'estrazione solido-liquido è stata eseguita mediante microonde a 200W e 55°C per 15 min (Microwave Digestion and Extraction System Mars-5, CEM). I campioni sono stati centrifugati a 1000×g per 5 min al fine di eliminare il residuo solido e i sovrantanti recuperati in nuovi tubi. Il volume dei campioni è stato ridotto a 0.5 ml mediante centrifuga evaporante (Speedvack, Juan), a 45°C per 60-120 min. Infine ai campioni è stato applicato un processo di purificazione e concentrazione attraverso una cromatografia a bassa pressione con resine SPE (estrazione in fase solida) del tipo Backerbond SPE C18 (500 mg, 6 mL) condizionate con 10 mL di fase mobile (tampone KHCO₃ 10 mM in H₂O ultrapura e metanolo al 10%) e recuperati in fine con 1 ml di acetonitrile puro per HPLC.

Il sistema cromatografico utilizzato è costituito da una pompa HPLC per gradiente binario e un detector in fluorescenza (Perkin Elmer Serie 200). La separazione cromatografica è stata eseguita mediante equilibri di ripartizione utilizzando una colonna analitica Supelcosil LC-PAH (LC18 modificata e specifica per l'analisi di idrocarburi policiclici aromatici) da 10 cm di lunghezza, 4.6 mm di diametro interno e particelle da 3µm di diametro. L'analisi è stata condotta mediante gradiente dinamico utilizzando acqua ultrapura e acetonitrile come fasi mobili. Il gradiente utilizzato è il seguente: acqua 40% e acetonitrile 60% per 2 min; acetonitrile dal 60% al 100% con gradiente lineare per 10 min; acetonitrile 100% per 5 min; acetonitrile dal 100% al 60% con gradiente lineare per 2 min; acqua 40% e acetonitrile 60% per 6 min (ricondizionamento). La durata complessiva dell'analisi è di 25 minuti. La misurazione dei segnali è stata eseguita in fluorescenza modulando nel tempo le coppie di lunghezza d'onda applicate in eccitazione ed emissione secondo il seguente programma: 0 min, Ec=280nm, Em=330nm; 6 min, Ec=250nm, Em=370nm; 8 min, Ec=280nm, Em=450nm; 9 min, Ec=265nm, Em=380nm; 13 min, Ec=290nm, Em=410nm; 25 min, Ec=280nm, Em=330nm.

Il volume di campione iniettato è stato pari a 20 µL ed è garantito costante per tutte le analisi utilizzando un loop a volume noto, montato su una valvola di iniezione. La determinazione qualitativa e quantitativa degli analiti è stata eseguita attraverso il confronto dei cromatogrammi e dei segnali, con quelli ottenuti iniettando soluzioni standard a concentrazioni note e scalari, preparate utilizzando una miscela di idrocarburi aromatici puri (EPA 610). L'accuratezza della

procedura analitica e l'efficienza dell'estrazione e preparazione dei campioni è stata controllata attraverso la stima del recupero degli analiti ricercati in appropriate matrici certificate standard (SRM-NIST 2977; SRM-NIST 1944). Gli analiti determinati mediante il metodo appena descritto possono essere classificati in IPA a basso peso molecolare (naftalene, 1-metil naftalene, 2-metil naftalene, acenaftene, fluorene, fenantrene ed antracene) e IPA ad alto peso molecolare (fluorantrene, pirene, benzo[a]antracene, crisene, 7,12-dimetil benzo[a]antracene, benzo[b]fluorantrene, benzo[k]fluorantrene, benzo[a]pirene, dibenzo[a,h]antracene, benzo[g,h,i]perilene, indeno(1,2,3-cd)pirene). Le concentrazioni sono espresse in ng/g di campione (peso secco) con un limite di quantificazione di 0.5 ng/g; il peso secco dei campioni è stato determinato essiccando delle aliquote degli stessi alla temperatura di circa 60°C per almeno 8 ore e determinando, per ciascun sedimento, il contenuto d'acqua associato.

2.1.5 Policlorobifenili (PCB) e pesticidi organoclorurati

La determinazione di composti organici alogenati, tra cui policlorobifenili (PCBs), esaclorobenzene (HCB) e pesticidi organoclorurati inclusi nell'elenco EPA-8081 è stata condotta attraverso tecniche di gascromatografia con detector di massa (GC-MS). Aliquote decongelate ed omogenee pari a circa 3 g (peso umido) sono state addizionate con una soluzione di n-esano:acetone (2:1); in seguito ad una vigorosa agitazione, i campioni sono estratti utilizzando un sistema di estrazione controllata a microonde, alla temperatura di 110°C per 15 minuti alla potenza di 400 Watt (Microwave Digestion and Extraction System Mars-5, CEM) (Piva et al., 2011). In seguito le soluzioni di estrazione sono state recuperate in tubi di pyrex ed i campioni centrifugati blandamente (1000× g per 5 minuti) al fine di rimuovere residui solidi del campione. Le soluzioni sono state purificate con tecniche di estrazione in fase solida (SPE) utilizzando resine di estrazione del tipo Strata-X (Phenomenex, Strata-X 33u Polymeric Reversed Phase) da 500 mg e 6 mL, precedentemente condizionate mediante 15 mL di acetone e 15 mL di esano, oltre a resine del tipo Strata-FL (Phenomenex, FL-PR) da 1000 mg e 6 mL, precedentemente condizionate con 15 mL di esano. I campioni, opportunamente eluiti con l'ausilio di soluzioni di acetone ed esano, sono stati raccolti in appositi tubi in pyrex e quindi posizionati all'interno di un evaporatore centrifugo (SpeedVack Juan RC 1009), dove sono stati concentrati fino a secchezza, alla temperatura ambiente. In fine i campioni vengono solubilizzati in 0.5 mL di n-esano e posti all'interno di apposite vials in pyrex da 1.5 mL, provviste di chiusura superiore con membrana in silicone per foratura da siringhe analitiche per gascromatografia.

Le determinazioni analitiche sono state condotte mediante un gascromatografo Varian Chrompack CP-3800 (Varian Inc.), dotato di auto campionatore CP-8400 ed un detector costituito

da uno spettrometro di massa Varian Saturn 2000 con trappola ionica. Le condizioni strumentali sono riassunte in seguito: il gas carrier è costituito da elio ultrapuro compresso di grado 5.6, erogato attraverso un sistema di filtri e trappole per ossigeno e umidità, con un flusso in colonna costante e pari a 1 ml/min; al momento dell'iniezione è previsto uno step di flusso pulsato alla pressione di 35 psi in testa alla colonna per 0.8 min. La temperatura dell'iniettore è mantenuta costante a 280°C; lo splittaggio prevede un rapporto pari a 1:25 per 5 min ed in seguito viene mantenuto costante a 1:10; questo viene interrotto per 0.8 min al momento dell'iniezione. Il volume di iniezione è pari a 1 µL attraverso micro-siringa da 10 µL, dosato attraverso auto campionatore tarato CP-8400. La colonna gas-cromatografica è del tipo Varian FactorFour (Varian Capillary Column, CP8944, VF-5 ms, 30 M × 0.25 mmID, DF=0.25) all'interno del forno GC impostato alla temperatura iniziale di 70°C, mantenuta per 1.5 min; in seguito è prevista una prima rampa di temperatura del forno GC di 10°C/min fino a 200°C, una seconda di 5°C/min fino a 270°C ed un'ultima di 10°C/min fino al raggiungimento di 300°C, temperatura mantenuta per 8.5 min. Al termine tutte le zone riscaldate vengono riportate ai valori iniziali e la durata delle separazioni cromatografiche è pari a circa 40 min.

Le specifiche del detector di massa sono le seguenti: la temperatura della linea di trasferimento allo spettrometro di massa (Transfer line) è di 180°C, quella della Manifold è pari a 50°C e quella della trappola ionica è di 150°C. Il vuoto all'interno della trappola ionica viene garantito da una pompa esterna del tipo Varian DS 102. La detezione del segnale mediante spettrometro di massa viene effettuata impostando i seguenti parametri strumentali: ritardo di accensione del filamento pari a 5 min; scansione degli ioni da 60 a 440 m/z fino a 40 min con modalità di ionizzazione automatica dei frammenti (0.76 secondi per scansione, corrente di emissione di 10 µA).

Al fine di garantire l'accuratezza e la precisione delle determinazioni, durante ogni sessione analitica sono state processate soluzioni di bianco, preparate con le stesse procedure descritte per i campioni, ma utilizzando solamente i solventi puri precedentemente indicati, oltre ad apposite soluzioni (minimo 10) a diverse concentrazioni di standard analitici puri (Supelco Pesticide EPA8081 Standard Mix; Supelco Aroclor 1221, 1242, 1254 Standard Mix; Supelco Hexachlorobenzene standard; Polychlorinated Biphenyl Congeners NIST SRM1493) e le determinazioni corrette mediante l'utilizzo di uno standard interno (tetra cloro m-xylene TCMX).

La stima del recupero degli analiti ricercati è stata effettuata analizzando appropriate matrici certificate di riferimento (SRM-NIST 2977; SRM-NIST 1944). Gli analiti presenti nei campioni vengono determinati confrontando il tempo di ritenzione e gli spettri caratteristici con quelli precedentemente ottenuti per le soluzioni standard. Inoltre, gli spettri di massa caratteristici vengono confrontati con quelli di un database certificato di riferimento (NIST/EPA/NIH Mass Spectra Search Program Version 2.0f). Le concentrazioni sono espresse in ng/g di campione (peso

secco) con un limite di quantificazione di 0.1 ng/g; il peso secco dei campioni è stato determinato essiccando delle aliquote degli stessi alla temperatura di circa 60°C per almeno 8 ore e determinando, per ciascun sedimento, il contenuto d'acqua associato.

2.1.6 Idrocarburi alifatici

La determinazione degli idrocarburi alifatici semi-volatili o non volatili (>C10-C40) avviene mediante tecniche gas-cromatografiche, conformi a metodi descritti in letteratura (Piva et al., 2011). I campioni sono stati decongelati ed aliquote pari a circa 3 g (peso umido) sono state addizionate con una soluzione di n-esano:acetone (2:1) in un rapporto di 1:3, peso campione / volume di solvente (m/v). Dopo una vigorosa agitazione, i campioni stati sono estratti utilizzando un sistema di estrazione controllata a microonde, alla temperatura di 110°C per 15 minuti alla potenza di 400 Watt (Microwave Digestion and Extraction System Mars-5, CEM).

In seguito le soluzioni di estrazione sono state recuperate in tubi di pyrex ed i campioni centrifugati blandamente (1000× g per 5 minuti) al fine di rimuovere residui solidi del campione. Le soluzioni sono state purificate con tecniche di estrazione in fase solida (SPE) utilizzando resine di estrazione del tipo Strata-X (Phenomenex, Strata-X 33u Polymeric Reversed Phase) da 500 mg e 6 mL, precedentemente condizionate mediante 15 mL di acetone e 15 mL di esano, oltre a resine del tipo Strata-FL (Phenomenex, FL-PR) da 1000 mg e 6 mL, precedentemente condizionate con 15 mL di esano. I campioni eluiti con l'ausilio di soluzioni di acetone ed esano, sono stati raccolti in appositi tubi in pyrex e quindi posizionati all'interno di un evaporatore centrifugo (SpeedVack Juan RC 1009), dove sono stati concentrati fino a secchezza, alla temperatura ambiente. Infine i campioni sono stati solubilizzati in 0.5 mL di n-pentano e posti all'interno di apposite vials in pyrex da 1.5 mL, provviste di chiusura superiore con membrana in silicone per foratura da siringhe analitiche per gascromatografia. L'analisi è stata condotta in gascromatografia con detector FID (Perkin Elmer Clarus 500). La colonna cromatografica utilizzata è del tipo Elite-5 (Perkin Elmer). Il metodo analitico prevede le seguenti specifiche: rampa di temperatura del forno da 40°C a 320°C, flusso di carrier (idrogeno) pari a 1 ml/min, con rapporto di splittaggio iniziale pari a 1:20; temperatura dell'iniettore variabile da 40°C a 280°C; temperatura del detector FID pari a 320°C costante, rapporto di fiamma pari a 10:1, aria:idrogeno. Al termine delle curve di riscaldamento di iniettore e forno, le temperature vengono riportate ai valori iniziali; la durata complessiva della separazione gas-cromatografica è di circa 25 min. La determinazione quantitativa degli idrocarburi totali è stata effettuata calibrando il sistema mediante uno standard puro costituito da un mix di specie chimiche di idrocarburi con pari numero di carbonio da C10 a C40, lineari ed insaturi, conforme alle specifiche EN ISO 9377-3.

Per la determinazione degli idrocarburi volatili (C5-C10) aliquote omogenee di campione pari a circa 5 grammi sono state scongelate a temperatura ambiente e rapidamente introdotte all'interno di apposite vials per campionamento di spazio di testa e chiuse ermeticamente per impedire la fuoriuscita dei composti volatili; i campioni così preparati sono stati riscaldati alla temperatura di 70°C in apposito bagno termostato per almeno 20 minuti, quindi un volume pari a 100 µL è stata campionata mediante apposita siringa per iniezione di gas ed immediatamente trasferita al sistema cromatografico descritto in precedenza, con il seguente metodo analitico: rampa di temperatura del forno da 40°C a 260°C, flusso di carrier (idrogeno) pari a 1 ml/min (splitless); temperatura dell'iniettore pari 160°C costante; temperatura del detector FID pari a 280°C costante, rapporto di fiamma pari a 10:1, aria:idrogeno. La durata complessiva dell'analisi è di circa 10 minuti.

Le concentrazioni degli idrocarburi volatili ed alifatici sono espresse in µg/g di campione (peso secco) con un limite di quantificazione di 0.1 µg/g; il peso secco dei campioni è stato determinato essiccando delle aliquote degli stessi alla temperatura di circa 60°C per almeno 8 ore e determinando, per ciascun sedimento, il contenuto d'acqua associato.

2.1.7 Composti organostannici

I composti organo-stannici, specificatamente tributil-stagno (TBT) e trifetil-stagno (TPhT) sono stati determinati mediante tecniche di cromatografia liquida ad elevate prestazioni (HPLC). I sedimenti sono stati scongelati a temperatura ambiente e quindi vigorosamente mescolati al fine di ottenere aliquote omogenee e rappresentative del campione; a questo punto, aliquote di circa 3 g (peso umido) sono state addizionate con una soluzione di n-esano:acetone (2:1) in un rapporto di 1:3, peso campione / volume di solvente (m/v). Dopo una vigorosa agitazione, i campioni sono stati estratti utilizzando un sistema di estrazione controllata a microonde, alla temperatura di 110°C per 15 minuti alla potenza di 400 Watt (Microwave Digestion and Extraction System Mars-5, CEM). In seguito i campioni sono stati raffreddati a temperatura ambiente e la fase polare recuperata separandola dalla fase acquosa e dal residuo solido del campione stesso. Le soluzioni di estrazione sono state addizionate di soda concentrata (NaOH 10 M) in rapporto 1:1 (v/v) ed i campioni sono stati così mantenuti in agitazione per 10 minuti al fine di rimuovere ogni forma organica interferente dello stagno eventualmente presente, oltre ai composti tri-sostituiti (TBT e TPhT) di interesse analitico. Al termine, i campioni sono centrifugati a 500x g per alcuni minuti in modo da separare efficacemente la fase polare da quella acquosa. La fase polare, è stata portata a secchezza mediante un evaporatore rotante (Speedvack, Juan) ed i campioni mantenuti in tal modo a +4°C fino al momento delle analisi; prima di queste, i campioni sono disciolti in metanolo (0.5 mL) e centrifugati a 5000x g per 5 minuti al fine di rimuovere eventuali residui insolubili.

Il sistema cromatografico utilizzato per la determinazione di TBT e TPhT, consiste di un HPLC con pompa binaria e detector in fluorescenza (Perkin Elmer Serie 200), con una colonna in fase inversa del tipo Supelcosil LC18 Ascentis (15cm x 4.6mmID x 5µm); la fase mobile è costituita da metanolo:acqua:acido acetico (70:25:5), 0.05% Trietilamina e 0.0015% Morin idrato (pH compreso tra 3.5 e 4.0), al flusso di 1mL/min. Il Morin idrato era stato precedentemente preparato alla concentrazione di 7.5 g/L in etanolo puro per HPLC e mantenuto alla temperatura di +4°C. Il Morin, aggiunto alla fase mobile analitica, ha il compito di legare i composti organo-stannici formando dei complessi fluorescenti; gli analiti vengono identificati alle lunghezze d'onda di 424 nm in eccitazione e 505 nm in emissione. La determinazione quantitativa è stata effettuata confrontando i segnali ottenuti con quelli di soluzioni di standard puri di TBT e TPhT precedentemente preparati in metanolo puro per HPLC, mentre l'accuratezza, la precisione delle determinazioni e la resa analitica è stata valutata analizzando appositi standard certificati di riferimento (SRM IRMM ERM-CE477) precedentemente preparati con le medesime modalità descritte per i campioni. Le concentrazioni sono espresse in parti per miliardo (ppb) di stagno, equivalenti a ng (Sn)/g di campione (peso secco) con un limite di quantificazione di 0.5 ng/g; il peso secco dei campioni è stato determinato essiccando delle aliquote degli stessi alla temperatura di circa 60°C per almeno 8 ore e determinando, per ciascun sedimento, il contenuto d'acqua associato.

2.2 ANALISI ECOTOSSICOLOGICHE

2.2.1 Saggio biologico con *Vibrio fischeri*

Vibrio fischeri è un batterio marino Gram - negativo ed eterotrofo, appartenente alla famiglia delle *Vibrionaceae*. È cosmopolita, ma con maggior diffusione nelle fasce temperate e subtropicali. Il sistema Microtox® è un test biologico di tossicità acuta basato sull'utilizzo della bioluminescenza naturale di questa specie. Poiché in presenza di contaminanti l'emissione di luce da parte di *V. fischeri* diminuisce, la misura dell'eventuale inibizione della bioluminescenza a seguito dell'esposizione del batterio ad una sostanza nota o ad un campione naturale di acqua o sedimento, consente di valutare il grado di tossicità della sostanza o della matrice saggiata. Il sistema di misura risulta piuttosto versatile in quanto è applicabile a matrici naturali, sia continentali che marine, acquose (acqua potabile, acqua interstiziale, elutriato, ecc.) e solide (fanghi, suoli, sedimenti), nonché a soluzioni acquose di sostanze tossiche pure sia organiche sia inorganiche.

Preparazione e conservazione dei campioni

Per ogni campione di sedimento è stata analizzata la matrice elutriato, la quale fornisce indicazioni sulla frazione idrosolubile dei contaminanti, che per agitazione meccanica viene estratta in acqua, e rappresenta la matrice più indicativa in caso di movimentazione dei fondali marini (USACE, 1991; Onorati & Volpi Ghirardini, 2001).

Procedura adottata

L'emissione della bioluminescenza è stata misurata all'interno del luminometro termostato M500, dotato di pozzetti termostatati a 15°C per i controlli e i campioni, e a 4°C per il reagente. Per i campioni di elutriato è stato applicato il test per l'individuazione di una curva dose-effetto (Azur Environmental, 1995a,b) organizzato con 3 repliche del controllo e 7 diluizioni del campione a partire dal 90%, effettuando le letture dopo esposizione di 5, 15 e 30 minuti. Tale procedura è riconducibile al protocollo ISO (2006), specifico per batteri liofilizzati.

Inoltre il diluente standard (soluzione di NaCl al 3,5%) è stato sostituito con acqua di mare sintetica a 35 PSU, in quanto essa fornisce un ambiente osmotico e fisiologico più idoneo all'attività metabolica dei batteri e consente di ottenere pertanto risultati più verosimili nello studio di ambienti marino-salmastri (Onorati & Mecozzi, 2004).

La relazione dose - risposta, ovvero concentrazione del campione-inibizione della bioluminescenza, è stata elaborata mediante un software dedicato (Microtox Omni™ v. 1.16), che

consente di individuare l'EC₅₀ (o qualunque altra EC), ossia la concentrazione del campione cui corrisponde una riduzione della bioluminescenza pari al 50% o, in alternativa, la semplice variazione percentuale di emissione di luce rispetto al controllo.

Il campione è stato giudicato tossico quando la curva dose-risposta consente di individuare una EC₂₀ < 90%, secondo la Tabella 6, adottata anche nel DM/56 per la classificazione dei corpi idrici.

Tabella 6. Scale di tossicità acuta utilizzate nel saggio biologico mediante *Vibrio fischeri*.

<i>Vibrio fischeri</i> fase solida	<i>Vibrio fischeri</i> elutriato	Tossicità
S.T.I. ≤ 3	EC ₂₀ ≥ 90%	ASSENTE/TRASCURABILE
3 < S.T.I. ≤ 6	EC ₂₀ < 90% e EC ₅₀ ≥ 90%	MEDIA
6 < S.T.I. ≤ 12	20% ≤ EC ₅₀ < 90%	ELEVATA
S.T.I. > 12	EC ₅₀ < 20%	MOLTO ELEVATA

2.2.2 Saggio biologico con *Phaeodactylum tricornutum*

Caratteristiche generali

Phaeodactylum tricornutum è un'alga monocellulare appartenente al gruppo delle Diatomee. La specie è eurialina e cosmopolita. Il principio del test consiste nell'espore una coltura algale pura in fase di crescita esponenziale per diverse generazioni a concentrazioni note di campione, in condizioni fisico-chimiche standardizzate e con un definito e omogeneo apporto di nutrienti. Al termine del periodo d'incubazione viene confrontata la crescita algale nel campione con quella del controllo. Il saggio biologico è stato eseguito seguendo i protocolli ISO (2006) e ARPAT (1998; Draft, 2003), con alcune modifiche specifiche.

Metodologia di esecuzione

Un'aliquota di sospensione algale in fase di crescita esponenziale è stata conteggiata automaticamente tramite Coulter Counter e diluita in acqua marina artificiale, fino a ottenere la densità di cellule desiderata. Successivamente i campioni e il controllo sono stati distribuiti in triplice replica nelle in piastre monouso sterili a 6 pozzetti (Environment Canada, 1992; Hall, 1998; ARPA T, 2003) e poste a incubare per 72h in camera termostatica a 20 ± 2°C, con regime di illuminazione continua del tipo cool white e con una intensità compresa tra 7.000 e 8.000 lux.

Al termine del prefissato periodo è stata determinata la densità algale di ogni pozzetto. Per quanto concerne l'analisi dei risultati sugli elutriati è stata calcolata sia la media del tasso di crescita misurato ogni 24 ore, sia la percentuale di inibizione o stimolazione complessiva dello sviluppo algale rispetto al controllo (ARPAT, 2003) ed espressa come media (\pm deviazione standard) di 3 repliche. La significatività della differenza tra campione e controllo è stata infine calcolata tramite applicazione del test-t di Student, preceduto dal test F per l'omogeneità della varianza (Fowler e Cohen, 1993).

Per esprimere il giudizio di tossicità sono stati seguiti i criteri di valutazione proposti nel "Manuale per la movimentazione dei sedimenti marini" di APAT-ICRAM (2007):

- il campione è stato considerato tossico quando la differenza tra campione e controllo è risultata statisticamente significativa ($p < 0,05$) e maggiore o uguale al 20%;
- il campione è stato considerato biostimolante quando l'incremento della crescita dell'elutriato al 100% rispetto al controllo è risultato statisticamente significativo ($p < 0,05$) e maggiore o uguale al 20%.

2.2.3 Saggio biologico con *Paracentrotus lividus*

L'affidabilità del riccio di mare come bioindicatore è riconosciuta a livello mondiale e già negli anni '80 i test di fecondazione e di sviluppo embrionale sono stati inclusi nella lista ICES dei test biologici più attendibili per il monitoraggio dell'inquinamento marino. Procedure standard per i test di fecondazione e di sviluppo embrionale sono state messe a punto per le specie della costa orientale (*Arbacia punctulata*, *Strongylocentrotus droebachiensis*) e per quelle della costa occidentale (*Strongylocentrotus purpuratus*, *Strongylocentrotus droebachiensis*, *Dendraster excentricus*) degli Stati Uniti (USEPA, 1994, 1995; ASTM, 1995, 2004) e per il Canada (Environment Canada, 1992). In Italia, la specie autoctona *Paracentrotus lividus*, ha trovato applicazione in campo ecotossicologico in particolare per quanto riguarda lo studio degli effetti sulla fecondazione e sullo sviluppo embrionale (difetti nello sviluppo e aberrazioni mitotiche) di sostanze pure e di effluenti. In effetti, il saggio biologico con *P. lividus* può essere impiegato sia nella valutazione della qualità di matrici ambientali (acque e sedimenti marini) sia nella stima della tossicità di sostanze o preparati solubili in acqua di mare. In particolare, per quanto riguarda i sedimenti marini esso è compatibile con l'acqua interstiziale e l'elutriato.

Matrici acquose testate

La matrice ambientale soggetta alla valutazione ecotossicologica in questo saggio biologico è l'elutriato. L'elutriato fornisce informazioni su tutte quelle componenti estraibili in acqua.

Quest'ultima rappresenta una delle matrici più indicative nello studio degli effetti della movimentazione dei fondali (USACE, 1991; ASTM, 1995) come nei dragaggi portuali, nei siti di discarica, ecc.

Preparazione dell'elutriato

L'elutriato è stato preparato in accordo con il protocollo standard US EPA (1991) combinando in peso quattro parti di acqua filtrata prelevata da una zona non contaminata con una parte di sedimento. Il tutto è stato messo ad agitare per 1 h a 400 giri/min. La fase liquida è stata quindi raccolta e centrifugata per 20 min a 3500 giri/min. Subcampioni di surnatante sono stati congelati e utilizzati nei vari test, in modo da impiegare sempre lo stesso campione nel corso dei vari esperimenti. Il congelamento infatti non sembra alterare in modo significativo le caratteristiche dei nutrienti (NO_3 e PO_4) della fase liquida (Clementson & Wayte, 1992) e uno studio condotto da Pastorok et al. (1995) ha permesso di verificare l'assenza di differenze significative tra la tossicità di campioni di matrici acquose appena estratte o congelate. Il congelamento è pertanto un passaggio indispensabile per garantire la confrontabilità fra i dati sperimentali, in quanto permette di stoccare adeguatamente i subcampioni rendendoli disponibili per la ripetizione del saggio in periodi diversi.

L'elutriato viene testato sia non diluito (100%) che diluito ai valori di 25%, 50% e 75% con acqua di mare filtrata e con acqua ricostituita.

Raccolta degli organismi

Per assicurare la maturità sessuale, i ricci di mare adulti vengono raccolti tra Settembre e Maggio. Esemplari adulti sono stati prelevati da fondali rocciosi del litorale di Livorno in una zona distante da fonti di inquinamento antropico (scarichi urbani e industriali).

Tutti i ricci (40-50) vengono raccolti ad una profondità tra 1 e 3 m. Gli animali raccolti sono stati posti in un contenitore di plastica e ricoperti con abbondante carta bibula umida per minimizzare lo stress da trasporto ed evitare così possibili emissioni di gameti. In laboratorio gli esemplari vengono posti in una camera termostata, in acquari di vetro contenenti acqua di mare raccolta nello stesso sito di campionamento e dotati di un sistema di areazione e di filtraggio (20-30 individui per 100 l di acqua). Periodicamente vengono controllati temperatura ($16 \pm 1^\circ\text{C}$), salinità (34‰ - 38‰), pH (7,8-8,2), ammoniaca e nitrati.

In questo modo i ricci sono mantenuti in condizioni stabili, almeno per una settimana.

Modalità di esecuzione del test di embriotossicità

La fase vera e propria del test consiste nell'ottenere gli zigoti attraverso l'unione della sospensione spermatica (concentrazione desiderata) con la sospensione di uova in un rapporto

spermatozoi:uova di 10:1. Lasciare il beaker a 18±1°C e aspettare almeno 20 min affinché possa avvenire la fecondazione delle uova.

Il saggio di embriotossicità viene eseguito esponendo 1 mL di soluzione di uova fecondate a 10 mL della soluzione test in cella termostatica al buio a 18°C±1 per 72h.

Normalmente gli zigoti si sviluppano e raggiungono lo stadio larvale in 48h, ma il tempo di esposizione scelto per il test, garantisce che tutti gli zigoti raggiungano lo stadio di larva (pluteo) nel controllo negativo. Il test viene stoppato con l'aggiunta di 1 ml di formalina concentrata tamponata.

La stima della percentuale di plutei normali avviene contando 100 larve. Per ottenere una stima più accurata degli effetti embriotossici, si distinguono le anomalie dello sviluppo distinguendo tra plutei malformati, cioè larve sviluppate ma che presentano malformazioni scheletriche e/o all'apparato digerente, e fasi pre-larvali di blastula, gastrula, prisma e pluteo precoce, che si sono bloccate prima del raggiungimento del completo sviluppo.

Elaborazione dei dati

L'effetto della sostanza testata, di cui si vuole valutare la tossicità, viene rilevato dalla percentuale di uova non fecondate rispetto a un controllo di acqua di mare. Il test viene considerato accettabile se il tasso di fecondazione del controllo oscilla tra il 70%-90%. Applicando la formula di Abbott (Finney, 1971), la percentuale di uova non fecondate in ogni camera test viene confrontata e normalizzata rispetto al controllo.

$$\text{Abbott} = (X-Y)/(100-Y) \cdot 100$$

X=% di uova non fecondate nel campione da testare Y=% di uova non fecondate nel controllo

I valori così ottenuti vengono elaborati per la valutazione della loro eventuale tossicità mediante il calcolo di EC20 e di EC50 ottenuti con lo specifico programma Tox Calc 5.0 mediante il metodo della Probit Analysis. I valori ottenuti vengono confrontati con la scala di tossicità riportata in Tabella 7 ed il campione può essere valutato contaminato o non contaminato.

Tabella 7. Scala di tossicità utilizzate nel saggio con *Paracentrotus lividus*.

EC20/EC50	Tossicità
EC20 ≥ 90%	ASSENTE/TRASCURABILE
EC20 < 90% e EC50 > 100%	MEDIA
40% ≤ EC50 ≤ 100%	ALTA
EC50 < 40%	MOLTO ALTA

Per il rame, utilizzato come tossico di riferimento, i valori di EC50 vengono ottenuti utilizzando due metodi statistici differenti: il Trimmed Spearman-Kärber (Hamilton et al., 1978) e la Probit Analysis (Finney, 1971). Il valore dell'EC50 indica la concentrazione della sostanza di prova ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$ (1000 mg/l)) che causa una riduzione della fecondazione del 50% rispetto a un controllo negativo.

2.3 ANALISI MICROBIOLOGICHE

In Tabella 8 sono riportate le tipologie di analisi microbiologiche condotte, il metodo utilizzato e l'unità di misura.

Tabella 8. Schema riassuntivo delle analisi microbiologiche.

	Metodo	U.M.
Coliformi fecali (<i>Escherichia coli</i>)	APAT IRSA-CNR 7030	UFC/g
Enterococchi fecali	APAT IRSA-CNR 7040	UFC/g
Salmonella spp	APAT IRSA-CNR 7080	UFC/g
Spore di clostridi solfito riduttori	APAT IRSA-CNR 7060 ICRAM 2001	UFC/g
Stafilococchi	Rapporti ISTISAN07/5	UFC/g

2.4 ELABORAZIONE DEI RISULTATI CHIMICI ED ECOTOSSICOLOGICI CON IL MODELLO DI ANALISI DI RISCHIO SEDIQUALSOFT, E VALUTAZIONE DELL'INDICE DI PERICOLO INTEGRATO

Il modello Sediqualsoft è stato recentemente sviluppato per una sua specifica applicazione alla valutazione della qualità dei sedimenti e del rischio associato (Piva et al., 2011; Benedetti et al., 2012). Specifici algoritmi e diagrammi di flusso permettono, sulla base di precisi obiettivi ed assunzioni da giudizio esperto, di applicare criteri di integrazione ponderata ad ampi data-sets di dati eterogenei come quelli ottenuti, nel caso specifico di questa indagine, dalla caratterizzazione chimica dei sedimenti e dalla valutazione degli effetti ecotossicologici misurati tramite batterie di saggi.

Per quanto riguarda il modulo relativo alla caratterizzazione chimica dei sedimenti (LOE-1), il modello prevede che ai vari composti chimici analizzati venga assegnato un "peso" diverso a seconda della loro presenza nella lista delle sostanze prioritarie o pericolose e prioritarie

identificate dalla Direttiva 2008/105/Ce. I valori misurati sono poi riferiti ad una serie di riferimenti sia normativi che di carattere scientifico tra quelli più utilizzati a livello nazionale, europeo o internazionale: LCB, Livello Chimico di Base, e LCL, Livello Chimico Limite del manuale APAT-ICRAM (2007); ERL, Effect Range Low, ed ERM, Effect Range Median (Long, 1992; Long et al., 1995); TEL, Threshold Effect Level, e PEL, Probable Effect Level (Long et al, 1995; Macdonald et al., 1996); DM 56/09 che recepisce gli Standard di Qualità dei Sedimenti (SQS) in relazione alla Direttiva Europea 2000/60/CE; SL e SQHV come Screening Levels e High Values adottate da ANZECC (2009); COLONNA A e COLONNA B della Tabella 1 dell'Allegato 5 alla parte IV Titolo 5 del Dlgs 152/2006. Il calcolo dell'indice di pericolo specifico per la caratterizzazione chimica (Hazard Quotient, HQ_C) è riportato in Figura 1. Le fasi principali sono il calcolo per ogni parametro della variazione rispetto al riferimento (Ratio To Reference, RTR), corretta per la tipologia (peso) del contaminante (RTR_w), al fine di enfatizzare l'importanza delle variazioni osservate per i contaminanti più pericolosi. Nel calcolo dell'Hazard Quotient specifico per la caratterizzazione chimica dei sedimenti (HQ_C), viene calcolato un RTR_w mediato per tutti quei parametri con $RTR \leq 1$ (cioè con valori inferiori rispetto al limite della SQG di riferimento), mentre per quei contaminanti con $RTR > 1$, i singoli RTR_w vengono addizionati in una sommatoria Σ :

$$HQ_C = \frac{\sum_{j=1}^N RTR_w(j)_{RTR(j) \leq 1}}{N} + \sum_{k=1}^M RTR_w(k)_{RTR(k) > 1}$$

dove N and M sono il numero dei parametri con RTR rispettivamente \leq o > 1 , mentre j e k sono indici che permettono di ripetere il calcolo per N o M volte. Con questo calcolo, in funzione del numero di parametri che superano i riferimenti dell'entità del superamento e della tipologia del contaminante, l'indice di pericolo chimico complessivo (HQ_C) discrimina anche sedimenti solo moderatamente inquinati (cioè vicini ai valori di riferimento), aumenta in funzione del numero dei parametri e dell'entità dello sfioramento dei singoli, non è abbassato dall'analisi di molti parametri che non sfiorano. Basandosi su un giudizio esperto, l'indice di pericolo cumulativo HQ_C è assegnato ad 1 di 5 classi di pericolo (da assente a molto grave) ed il modello fornisce, per ogni normativa considerata, anche informazioni aggiuntive importanti quali ad esempio la % al pericolo complessivo dato dal parametro che sfiora di più, il numero di parametri non conformi, di quelli previsti all'interno del riferimento, di quelli analizzati ed infine la classe di pericolo (Piva et al., 2011; Benedetti et al., 2012).

La valutazione di un indice sintetico che riassume i risultati ottenuti da tutta la batteria dei saggi ecotossicologici ha il vantaggio di non considerare esclusivamente il test che fornisce le indicazioni più negative. In analogia ai criteri di ponderazione dei saggi ecotossicologici previsti da ISPRA e recepiti negli Allegati Tecnici all'articolo 109 del Decreto Legislativo 152/2006, il modello utilizzato in questa indagine permette una integrazione complessiva dei risultati, considerando e

dando un peso diverso a fattori importanti nel modulare la sensibilità e dunque la variabilità nella risposta dei saggi, come la durata del test, la matrice utilizzata e la rilevanza biologica dell'end-point misurato (Piva et al., 2011; Benedetti et al., 2012). Questi parametri contribuiscono a determinare un valore di punteggio (Score) assegnato a ciascun test, per il quale è fissata anche una soglia di variazione biologicamente significativa (Threshold). Il sistema richiede un numero minimo di 3 saggi (con almeno 2 specie e 2 end-point diversi) ed il valore di HQ complessivo per la batteria di saggi è calcolato dalla entità della variazione di ciascun test rispetto alla propria soglia, corretto per la significatività statistica dell'effetto misurato, il punteggio del saggio e l'eventuale presenza di risposte ormetiche (Ew). L'HQ complessivo è quindi attribuito ad 1 di 5 classi di pericolo (Assente, Lieve, Moderata Alta, Molto Alta) considerando quante volte viene superata la soglia della batteria (Th_{Batt}), intesa come la sommatoria degli Ew quando la variazione di ciascun test è uguale alla sua soglia (Figura 2).

I risultati ottenuti dalle analisi chimiche ed ecotossicologiche sono stati integrati nella fase finale attraverso un classico approccio Weight Of Evidence (WOE) che dà pesi diversi alle varie linee di evidenza (Figura 3).

Vengono di seguito riportati il flow-charts (Figure 1-3) delle elaborazioni dei dati chimici, di quelli ecotossicologici e della loro integrazione complessiva.

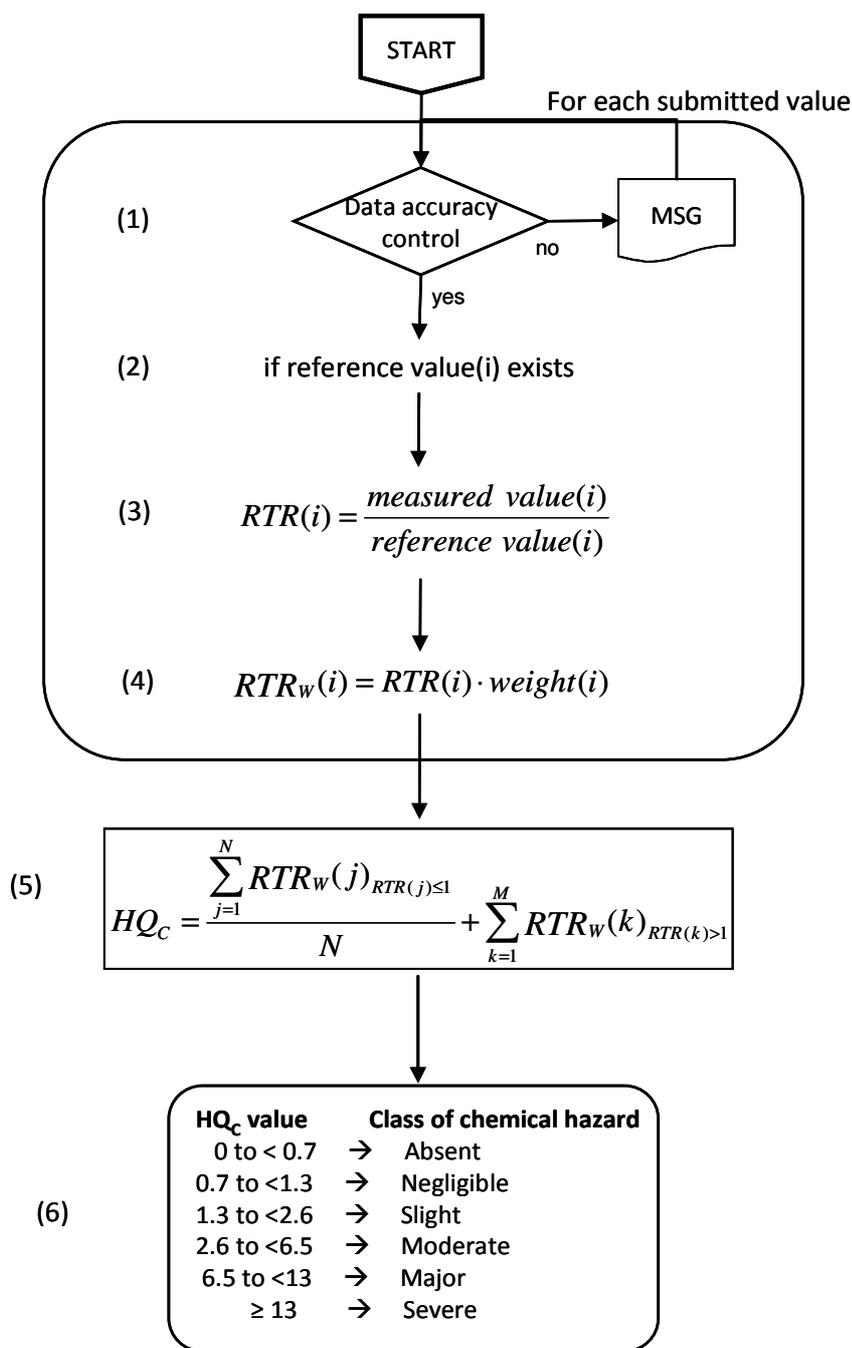


Figura 1. Flow-chart della elaborazione complessiva dei risultati chimici per il calcolo dell'indice di pericolo chimico (HQ_C) e l'attribuzione della classe (da Piva et al., 2011).

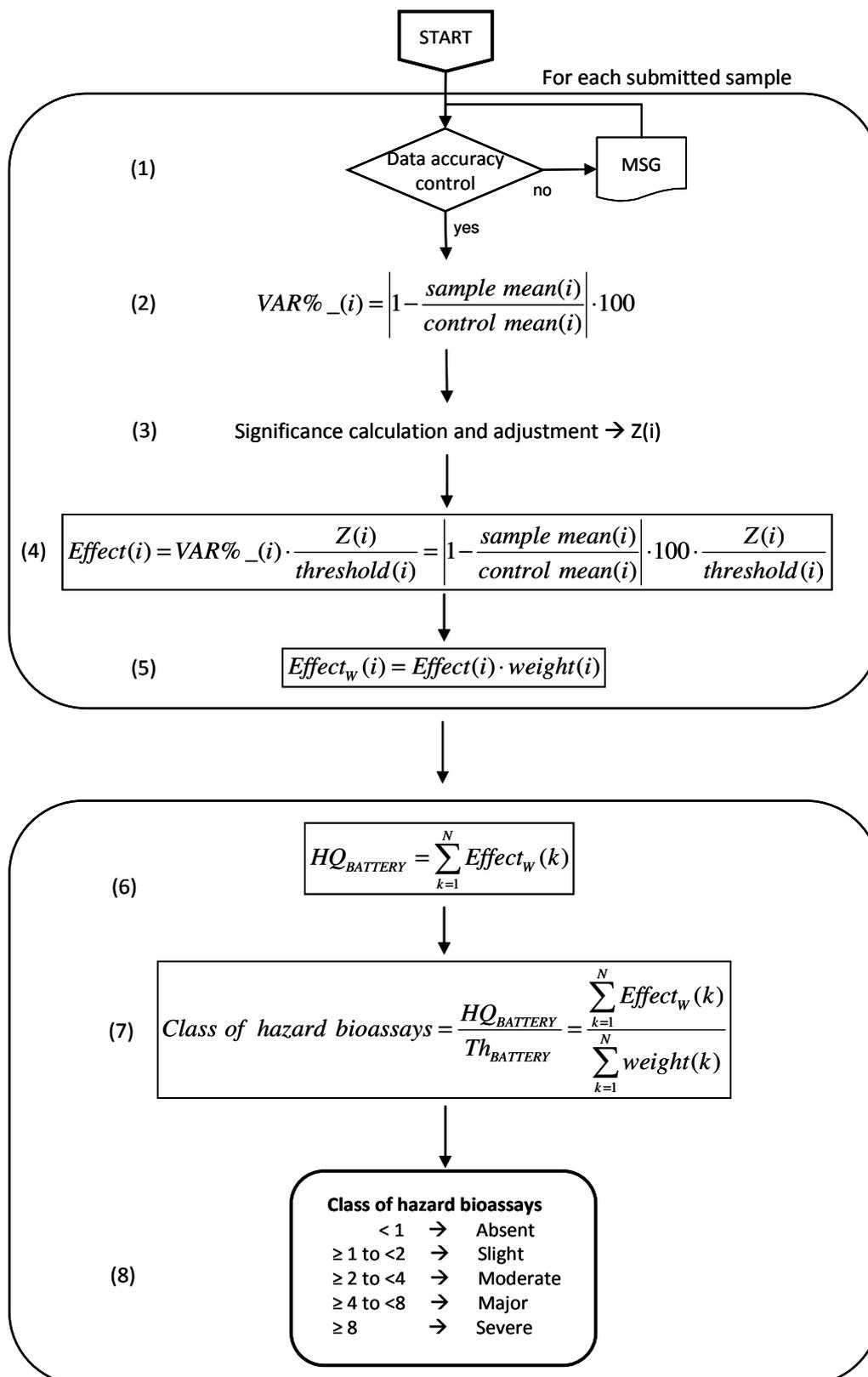


Figura 2. Flow-chart della elaborazione dei risultati ottenuti dalla batteria di saggi ecotossicologici per il calcolo dell'indice di pericolo ecotossicologico ($HQ_{BATTERY}$) e l'attribuzione della classe (da Piva et al., 2011).

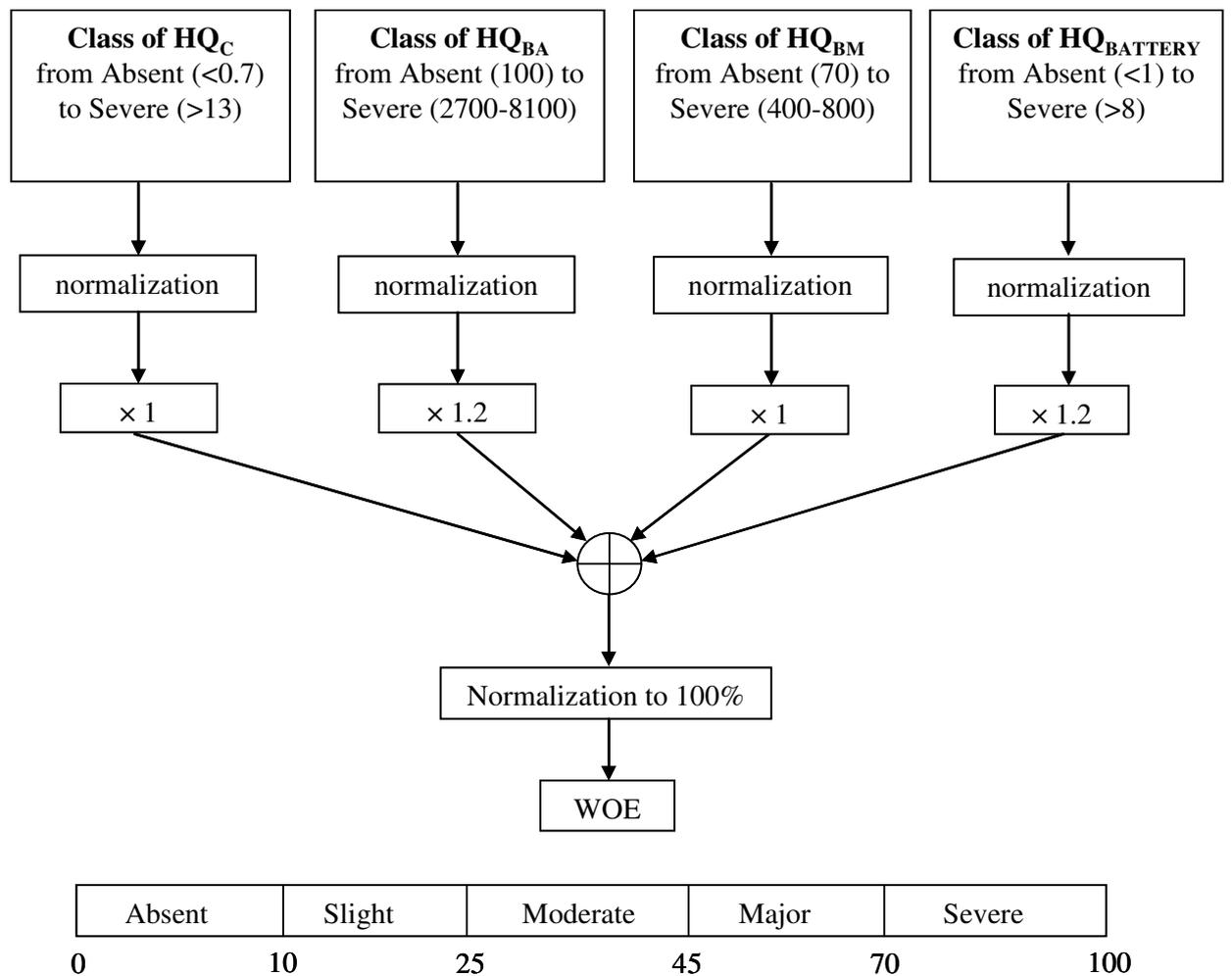


Figura 3. Flow-chart della elaborazione complessiva WOE di risultati eterogenei ottenuti da diverse tipologie di indagine e l'attribuzione della classe di pericolo integrato (da Piva et al., 2011).

3. RISULTATI

3.1 ANALISI FISICO-CHIMICHE

3.1.1 Caratteristiche granulometriche

Nella Tabella 9 viene riportata una sintesi dei risultati delle analisi granulometriche dei sedimenti campionati. Le schede granulometriche relative alle stazioni di campionamento sono riportate in Appendice 1 – Schede granulometriche.

Tabella 9. Granulometria dei sedimenti campionati.

Campione	Ghiaia (%)	Sabbia (%)	Pelite (%)
CA-A (0-50)	0,93	30,56	68,52
CA-A (50-100)	4,07	33,94	61,99
CA-A (100-150)	2,18	32,75	65,07
CA-A (150-200)	1,00	28,00	71,00
CA-B (0-50)	1,20	25,75	73,05
CA-B (50-100)	1,14	32,00	66,86
CA-B (100-150)	2,18	32,75	65,07
CA-B (150-200)	2,01	22,15	75,84
CA-C (0-50)	0,00	15,00	85,00
CA-C (50-100)	7,14	37,14	55,71
CA-C (100-150)	4,95	26,58	68,47
CA-C (150-200)	5,24	34,93	59,83
CA-D (0-50)	3,28	35,66	61,07
CA-D (50-100)	4,21	34,10	61,69
CA-1 (0-50)	17,50	47,99	34,51
CA-1 (300-400)	30,98	59,55	9,46
CA-1 (550-600)	1,13	91,18	7,69
CA-2 (200-300)	15,09	80,36	4,55
CA-2 (300-350)	26,13	52,25	21,62
CA-2 (550-600)	0,19	87,55	12,26
CA-3 (0-50)	39,79	38,59	21,62
CA-3 (300-350)	11,76	17,65	70,59
CA-3 (500-550)	0,97	82,30	16,73
CA-4 (150-200)	18,94	75,95	5,11
CA-4 (300-350)	4,03	47,87	48,10
CA-4 (450-500)	45,20	48,60	6,20
CA-5 (150-200)	0,00	39,67	60,33
CA-5 (200-250)	11,22	46,49	42,28
CA-5 (400-450)	41,49	34,04	24,47

In tutti i campioni delle carote CA-A, CA-B, CA-C e CA-D la distribuzione delle diverse frazioni granulometriche risulta essere piuttosto omogenea: prevale sempre la frazione pelitica (60-85%) rispetto alla sabbia (15-35%), mentre più limitato è il contributo della ghiaia generalmente compresa tra 1 e 5%.

Più eterogeneo il contributo delle diverse frazioni granulometriche nei vari strati delle carote CA-1, CA-2, CA-3, CA-4 e CA-5. Nella maggior parte di questi campioni, la sabbia è la frazione dominante (dal 40 al 90%), con un contributo variabile di ghiaia e pelite che variano entrambe da valori bassi (<2%) fino a circa il 35%. Soltanto nei campioni CA-3 (300-350) e CA-5 (150-200) prevale la pelite (60-70%) e nel campione CA-5 (400-450) la ghiaia.

3.1.2 Descrizione macroscopica dei sedimenti

Nella Tabella 10 è riportata la descrizione macroscopica dei sedimenti effettuata in campo al momento della preparazione delle aliquote di campione.

Tabella 10. Caratteristiche macroscopiche salienti dei sedimenti campionati.

Nome Carota: CA - A					
Coordinate LAT: 39° 12.670' N; LONG: 09° 06.010" E					
Livello	Colore	Odore	Gr. Idrat.	Descr. Macr.	Residui
0-100	Nero	Idrocarburi,sost.org	Alto	limo	/
100-200	Nero	Idrocarburi,sost.org	Alto	Limo sabbioso	/
200-300	nero	idrocarburi,sost.org	Alto	Limo sabbioso	Plastici

Nome Carota: CA - B					
Coordinate→ LAT: 39° 12.570' N; LONG: 09° 06.640" E					
Livello	Colore	Odore	Gr. Idrat.	Descr. Macr.	Residui
0-50	Nero	Forte idrocarburi,sost.org	Molto alto	Limo	Conchiferi e vegetali
50-100	Nero	Forte idrocarburi,sost.org	Alto	Limo	/
100-150	Nero	Forte idrocarburi,sost.org	Alto	Limo	Conchiferi
200-270	nero	Forte idrocarburi,sost.org	Alto	limo	Plastici, conchiferi

Nome Carota: CA - C					
Coordinate→ LAT: 39° 12.990' N; LONG: 09° 6.120' E					
Livello	Colore	Odore	Gr. Idrat.	Descr. Macr.	Residui
0-50	Nero	Forte idrocarburi, sost. Org.	Alto	Limo-sabbia fine	Vegetali
50-100	Nero	Idrocarburi, sost.org	Alto	Sabbia fine	Vegetali, conchiferi
100-150	Nero	Idrocarburi, sost. Org	Alto	Limo	Conchiferi
150-200	Nero	Idrocarburi, sost.org	Alto	Limo-sabbia fine	Conchiferi, plastici
200-250	nero	Idrocarburi, sost. Org.	Alto	limo	Vegetali, plastici

Nome Carota: CA - D					
Coordinate→ LAT: 39° 12 530' N; LONG: 09° 05.430' E					
Livello	Colore	Odore	Gr. Idrat.	Descr. Macr.	Residui
0-100	Grigio scuro	Idrocarburi, sost. Org.	Alto	Limo – sabbia fine	conchiferi

Nome Carota: CA - 1					
Coordinate→ LAT: 39° 12.840 ' N; LONG: 09° 06.120' E					
Livello	Colore	Odore	Gr. Idrat.	Descr. Macr.	Residui
0-120	Grigio marrone	/		sabbia	Materiale edile
120-200	Grigio chiaro-marrone	/	Medio	Ghiaia e sassi	Pietre
200-300				acqua	
300-400	Grigio scuro	/	Alto	Sabbia fine – limo	Vegetali e pietre
400-500	Grigio scuro	Sostanza organica	Medio alto	Sabbia fine	Vegetali e plastici
500-600	Grigio scuro	Sostanza organica	Alto	Sabbia e ghiaia	Conchiferi e vegetali

Nome Carota: CA - 2					
Coordinate→ LAT: 39° 12.470' N; LONG: 09° 06.290' E					
Livello	Colore	Odore	Gr. Idrat.	Descr. Macr.	Residui
0-50	Marrone	/	/	Sabbia grossolana	
50-100	Grigio	/	/	Sabbia grossolana e ghiaia	
100-150	Grigio marrone	/	/	Sabbia grossolana e ghiaia	
150-200	Grigio marrone	/	Basso	Sabbia mista rocce	
200-300	Marrone chiaro	/	Molto alto	Sabbia ghiaia	
300-400	Grigio scuro	Leggero idrocarburi	Molto alto	Sabbia fine e ghiaia	
400-450	Grigio scuro	Sostanza organica	Medio alto	Tufo	
450-500	Grigio scuro	Sostanza organica	Medio alto	Sabbia misto ghiaia	
500-550	Grigio	/	Medio alto	Sabbia e ghiaia	conchiferi
550-600	grigio	Sostanza organica	Medio alto	Sabbia fine	

Nome Carota: CA - 3					
Coordinate→ LAT: 39° 12.700' N; LONG: 09° 06.270' E					
Livello	Colore	Odore	Gr. Idrat.	Descr. Macr.	Residui
0-50	Rosa marrone	/	/	Sabbia fine argillosa	/
50-100	Marrone chiaro	/	/	Sabbia grossolana e ghiaia	/
100-150	Grigio	sost. Org	Basso	Argilla limosa	Pochi vegetali
150-250	Marrone chiaro	/	Alto	sabbia	Pochi vegetali
250-300	Grigio	Sostanza organica	Basso	Argilla limosa	Vegetali
300-400	Grigio	Sostanza organica	Medio	Sabbia fine limosa	Vegetali

450-550	Grigio	/	Alto	Sabbia	Pochi vegetali
550-600	Grigio marrone	Sostanza organica	Basso	Sabbia fine	Pochi vegetali

Nome Carota: CA - 4

Coordinate→ LAT: 39° 12.320' N; LONG: 09° 06.820' E

Livello	Colore	Odore	Gr. Idrat.	Descr. Macr.	Residui
0-50	Giallo marrone	/	/	Sabbia	Edili
100-200	Grigio	/	Alto	Sabbia grossolana e ghiaia	Edili + pietre
200-280				acqua	
280-350	Grigio scuro	Idrocarburi, sost.org.	Basso	Sabbia	Conchiferi
350-450	Grigio	Sostanza organica	Alto	Sabbia e ghiaia	Conchiferi
450-500	grigio	/	Medio alto	Sabbia grossolana e ghiaia	conchiferi

Nome Carota: CA - 5

Coordinate→ LAT: 39° 12.470' N; LONG: 09° 06.220' E

Livello	Colore	Odore	Gr. Idrat.	Descr. Macr.	Residui
0-100	Marrone chiaro e grigio	/	Basso	Sabbia grossolana e ghiaia	/
100-150	Marrone chiaro e grigio	/	Basso	Sabbia grossolana e ghiaia	/
150-200	Grigio chiaro	Forte odore uova marce	Basso	Argilla limosa	/
200-250	Grigio chiaro	Forte odore uova marce	Basso	Sabbia e argilla	/
250-300	Grigio chiaro	Forte odore uova marce	Basso	Argilla limosa	Vegetali
300-350	Grigio chiaro	Forte odore uova marce	Basso	Argilla limosa	Vegetali
350-400	Grigio chiaro	Forte odore uova marce	Medio	Argilla limosa	Abbondanti vegetali
400-450	Grigio chiaro	Forte odore uova marce	Basso	Argilla limosa	/
450-500	Grigio chiaro	/	Medio	Argilla limosa	Abbondanti vegetali

3.1.3 Azoto e fosforo totali

Nella Tabella 11 sono riportati i risultati delle analisi di azoto e fosforo totali nei sedimenti prelevati nell'area d'indagine.

Tabella 11. Risultati delle analisi di azoto e fosforo nei sedimenti (g/Kg riferiti al peso secco).

	N-TOT	P-TOT
	g/Kg di N	g/Kg di P
CA-A (0-50)	2,2	1,9
CA-A (50-100)	3,6	1,7
CA-A (100-150)	2,3	1,7
CA-A (150-200)	0,2	2,9
CA-B (0-50)	2,6	2,5
CA-B (50-100)	2,1	2,5
CA-B (100-150)	1,1	2,4
CA-B (150-200)	1,7	2,7
CA-C (0-50)	2,5	2,1
CA-C (50-100)	2,4	2,3
CA-C (100-150)	2,1	1,9
CA-C (150-200)	1,6	2,2
CA-D (0-50)	2,5	1,8
CA-D (50-100)	2,4	2,0
CA-1 (0-50)	0,6	1,6
CA-1 (300-400)	0,8	1,2
CA-1 (550-600)	0,3	0,4
CA-2 (200-300)	0,1	0,7
CA-2 (300-350)	0,3	1,6
CA-2 (550-600)	0,2	0,6
CA-3 (0-50)	0,3	0,5
CA-3 (300-350)	1,9	0,6
CA-3 (500-550)	0,2	0,3
CA-4 (150-200)	0,2	0,8
CA-4 (300-350)	0,6	0,4
CA-4 (450-500)	0,2	0,4
CA-5 (150-200)	0,7	0,6
CA-5 (200-250)	0,6	0,6
CA-5 (400-450)	0,7	0,6

I valori di azoto e fosforo sono tipicamente più elevati (da 2 a 10 volte) nei campioni delle carote prelevate a mare, CA-A, CA-B, CA-C e CA-D, rispetto a quelli delle carote a terra, CA-1, CA-2, CA-3, CA-4 e CA-5, che rientrano maggiormente nel range di variabilità per questi parametri in sedimenti di aree portuali.

3.1.4 Sostanza organica e metalli

Nella Tabella 12 sono riportati i risultati delle analisi della sostanza organica e dei metalli nei sedimenti prelevati nell'area d'indagine.

Tabella 12. Risultati delle analisi di sostanza organica (S.O.%) e dei metalli (mg/kg s.s.) nei campioni analizzati.

	S.O.%	Al	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	V	Zn
CA-A (0-50)	9,5	36,2	18,4	2,64	77,2	182,5	1,22	26,7	258	52,6	665
CA-A (50-100)	6,4	36,5	15,7	2,26	66,4	154,3	1,32	21,9	236	47,5	586
CA-A (100-150)	8,9	32,4	16,4	2,33	61,8	154,6	1,07	22,3	217	41,7	598
CA-A (150-200)	6,8	29,6	10,3	1,75	49,0	121,4	1,45	19,7	188	30,2	454
CA-B (0-50)	9,8	35,3	12,4	1,76	118,7	111,1	1,20	23,7	226	39,9	514
CA-B (50-100)	9,3	38,1	13,4	2,14	83,6	123,8	1,44	25,3	235	41,9	600
CA-B (100-150)	7,2	37,2	12,2	1,84	82,0	125,4	1,46	25,3	160	45,4	508
CA-B (150-200)	9,2	35,1	11,3	1,82	77,3	128,9	1,23	20,9	179	41,6	519
CA-C (0-50)	12,8	31,5	14,3	3,10	79,3	139,1	1,30	25,4	204	43,2	493
CA-C (50-100)	8,0	28,2	12,9	1,93	95,6	153,6	1,34	21,0	283	37,0	585
CA-C (100-150)	8,7	30,7	14,4	2,01	75,9	137,7	1,17	35,6	178	38,1	566
CA-C (150-200)	7,1	28,4	15,7	1,77	68,1	132,3	1,33	20,8	172	34,0	561
CA-D (0-50)	4,1	31,2	17,7	1,98	77,6	178,6	1,11	21,1	171	36,9	689
CA-D (50-100)	8,1	31,4	17,5	1,82	75,2	140,7	1,23	23,7	156	42,7	647
CA-1 (0-50)	1,7	15,3	18,7	3,09	33,0	42,8	0,60	11,6	346	20,4	274
CA-1 (300-400)	1,6	11,8	11,0	0,68	17,8	28,5	0,47	8,7	95	17,2	151
CA-1 (550-600)	1,3	4,1	9,7	0,04	6,5	3,4	0,03	4,9	9	10,3	7
CA-2 (200-300)	1,0	3,9	27,4	2,34	11,8	26,1	0,12	14,7	90	6,3	362
CA-2 (300-350)	1,1	6,4	19,3	0,99	14,2	33,5	0,53	10,0	156	8,5	182
CA-2 (550-600)	1,2	5,1	4,6	0,20	8,2	10,1	0,33	4,7	38	6,0	60
CA-3 (0-50)	1,1	7,0	15,4	3,93	21,0	25,8	3,28	13,2	1610	8,3	779
CA-3 (300-350)	10,5	19,7	22,7	0,46	38,6	15,9	0,26	14,8	46,0	53,5	98
CA-3 (500-550)	0,8	3,1	3,9	0,05	9,8	3,1	0,07	1,6	6	5,5	5
CA-4 (150-200)	0,6	4,5	7,5	8,70	8,5	21,2	0,84	3,4	109	5,6	632
CA-4 (300-350)	7,1	9,0	14,6	0,15	16,5	8,4	0,17	8,2	32	23,3	57
CA-4 (450-500)	1,0	4,6	6,9	2,28	6,0	8,0	0,07	2,9	47,0	5,8	115
CA-5 (150-200)	2,2	13,3	13,3	0,24	24,2	9,1	0,11	6,7	52,0	22,2	77
CA-5 (200-250)	1,6	19,8	11,3	1,26	29,6	14,8	0,13	7,3	562	19,3	357
CA-5 (400-450)	2,8	22,1	14,4	0,35	28,0	11,2	0,18	7,4	44,0	25,2	92
LCB (pelite <10%)			17	0,2	50	15	0,2	40	25		50
LCB (pelite >10%)			25	0,35	100	40	0,4	70	40		100
LCL			32	0,8	360	52	0,8	75	70		170
Colonna A*			20	2	150	120	1	120	100	90	150
Colonna B*			50	15	800	600	5	500	1000	250	1500

* Colonna A e B, in Allegato 5, parte IV, Titolo V, D. Lgvo 152/2006

>LCB (pelite >10%)
>LCL
>Colonna B*

I sedimenti delle carote CA-A, CA-B, CA-C e CA-D (campionate in mare) mostrano, a tutti i livelli analizzati, concentrazioni elevate di cadmio, rame, mercurio, piombo e zinco, con valori che sono risultati sempre superiori al relativo LCL, ma più bassi di quelli riportati nella Colonna B dell'Allegato 5, parte IV, Titolo V, D. Lgvo 152/2006.

Valori elevati di cadmio, piombo e zinco sono risultati frequenti anche nelle carote prelevate a terra, CA-1, CA-2, CA-3, CA4 e CA-5 con livelli quasi sempre superiori a quelli di LCB o LCL; da sottolineare un unico valore di piombo misurato nel campione CA-3 (0-50), addirittura superiore al limite previsto nella Colonna B dell'Allegato 5, parte IV, Titolo V, D. Lgvo 152/2006. Solo pochi campioni di queste carote hanno mostrato concentrazioni di mercurio superiori a LCL (CA-3 0-50 e CA-4 0-50) o LCB (CA2 300-350).

3.1.5 Idrocarburi policiclici aromatici (IPA)

Nella Tabella 13 sono riportati i risultati delle analisi degli IPA determinati nei sedimenti prelevati nelle stazioni di campionamento a mare CA-A, CA-B, CA-C e CA-D.

In questi campioni, le concentrazioni degli IPA risultano generalmente inferiori ai limiti LCB riportati nel "Manuale per la movimentazione dei sedimenti marini" (ICRAM-APAT, 2007), con l'unica eccezione del naftalene che evidenzia sempre valori superiori al suo limite LCB (35 ng/g). Pochi altri superamenti dei valori LCB sono stati misurati in CA-B (50-100) per fluorene e fluorantene, CA-C e CA-D (0-50) per fenentrene.

Tabella 13. Risultati delle analisi degli IPA (ng/g s.s.) nei sedimenti campionati nelle stazioni di campionamento a mare CA-A, CA-B, CA-C e CA-D.

	LCB	LCL	Col. A	Col. B	CA-A (0-50)	CA-A (50-100)	CA-A (100-150)	CA-A (150-200)	CA-B (0-50)	CA-B (50-100)
<i>Idrocarburi Policiclici Aromatici</i>										
ng/g (ps)										
Naftalene	35	391			128	124	127	132	153	143
1-Me naftalene					14,0	28,9	16,3	14,2	15,8	19,5
2-Me naftalene					30,7	32,9	27,9	32,4	44,5	50,0
Acenaftene					0,23	0,18	0,70	0,65	n.d.	1,85
Fluorene	21	144			0,03	0,10	0,09	0,16	0,71	51,6
Fenantrene	87	544			4,02	7,49	4,99	2,41	24,8	37,4
Antracene	47	245			3,98	0,51	0,89	3,45	15,2	2,91
Fluorantene	113	1494			1,90	18,9	5,29	10,4	75,1	171,4
Pirene	153	1398	5000	50000	3,44	12,5	8,24	1,02	1,35	0,15
Benzo(a)antracene	75	693	500	10000	2,63	6,36	1,55	2,01	96,3	14,6
Crisene	108	846	5000	50000	1,43	3,50	0,12	1,15	115,9	6,62
7,12-DiMe benzo(a)antracene					2,00	0,20	144,8	0,55	3,90	n.d.
Benzo(b)fluorantene			500	10000	0,47	4,31	n.d.	0,12	25,9	9,82
Benzo(k)fluorantene			500	10000	0,40	1,29	0,07	0,25	23,1	1,87
Benzo(a)pirene	80	763	100	10000	0,59	1,67	0,15	0,29	38,4	2,82
Dibenzo(a,h)antracene			100	10000	n.d.	5,93	n.d.	n.d.	0,74	n.d.
Benzo(g,h,i)perilene			100	10000	0,51	0,09	82,89	0,37	18,8	2,67
Indeno(1,2,3-cd)pirene			100	5000	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
IPA basso PM					181	194	178	185	254	306
IPA alto PM					13,4	54,7	243,1	16,1	399,5	209,9
IPA tot	900	4000	10000*	100000*	195	249	421	201	654	516

>LCB
>LCL

Tabella 13. (continua).

	LCB	LCL	Col. A	Col. B	CA-B (100-150)	CA-B (150-200)	CA-C (0-50)	CA-C (50-100)	CA-C (100-150)	CA-C (150-200)
<i>Idrocarburi Policiclici Aromatici</i>										
ng/g (ps)										
Naftalene	35	391			157	241	98,8	192	106	188
1-Me naftalene					25,9	26,1	28,7	5,9	16,5	22,0
2-Me naftalene					39,0	17,6	29,4	26,6	27,9	59,3
Acenaftene					3,28	14,2	1,88	18,7	n.d.	3,42
Fluorene	21	144			0,08	89,2	n.d.	3,84	n.d.	0,80
Fenantrene	87	544			9,03	13,4	349	62,1	12,4	18,0
Antracene	47	245			1,99	1,96	0,54	1,85	2,83	1,63
Fluorantene	113	1494			22,4	1,57	29,0	n.d.	23,5	8,58
Pirene	153	1398	5000	50000	5,47	1,58	4,25	8,59	14,1	2,46
Benzo(a)antracene	75	693	500	10000	8,59	13,21	14,5	7,24	4,58	0,67
Crisene	108	846	5000	50000	2,25	3,74	8,47	1,53	4,17	3,28
7,12-DiMe benzo(a)antracene					0,22	0,75	0,46	1,44	1,00	2,04
Benzo(b)fluorantene			500	10000	0,46	0,21	0,26	70,5	5,22	2,77
Benzo(k)fluorantene			500	10000	0,54	0,63	0,42	n.d.	1,10	1,95
Benzo(a)pirene	80	763	100	10000	0,73	1,47	0,91	0,99	0,89	2,39
Dibenzo(a,h)antracene			100	10000	1,07	n.d.	0,03	1,37	9,57	2,26
Benzo(g,h,i)perilene			100	10000	0,43	7,76	0,47	0,72	0,45	2,59
Indeno(1,2,3-cd)pirene			100	5000	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
IPA basso PM					237	404	508	311	165	293
IPA alto PM					42,2	30,9	58,8	92,4	64,5	29,0
IPA tot	900	4000	10000*	100000*	279	435	567	403	230	322

>LCB
>LCL

Tabella 13. (continua).

	LCB	LCL	Col. A	Col. B	CA-D (0-50)	CA-D (50-100)
<i>Idrocarburi Policiclici Aromatici</i>						
ng/g (ps)						
Naftalene	35	391			131	103
1-Me naftalene					18,4	11,0
2-Me naftalene					41,5	24,0
Acenaftene					1,17	0,14
Fluorene	21	144			5,30	0,33
Fenantrene	87	544			171	6,84
Antracene	47	245			29,7	0,59
Fluorantene	113	1494			24,5	14,35
Pirene	153	1398	5000	50000	1,12	3,63
Benzo(a)antracene	75	693	500	10000	22,4	3,86
Crisene	108	846	5000	50000	28,1	1,81
7,12-DiMe benzo(a)antracene					0,26	0,86
Benzo(b)fluorantene			500	10000	1,68	0,44
Benzo(k)fluorantene			500	10000	3,19	0,72
Benzo(a)pirene	80	763	100	10000	4,24	1,03
Dibenzo(a,h)antracene			100	10000	0,37	0,23
Benzo(g,h,i)perilene			100	10000	2,68	1,38
Indeno(1,2,3-cd)pirene			100	5000	n.d.	n.d.
IPA basso PM					399	146
IPA alto PM					88,5	28,3
IPA tot	900	4000	10000*	100000*	487	174

* Σ dei precedenti

>LCB
>LCL

Nella Tabella 14 sono riportati i risultati delle analisi degli IPA determinati nei sedimenti prelevati nelle stazioni di campionamento a terra CA-1, CA-2, CA-3, CA-4 e CA-5. Concentrazioni superiori al limite LCB sono state misurate in tutti i campioni per il naftalene e, nei campioni CA-1 (300-400), CA-2 (200-300), CA-3 (500-550) per fenantrene, antracene, fluorantene, pirene, benzo(a)antracene, crisene e IPA totali: questi parametri sono risultati invece superiori al limite LCL per il campione CA-2 (300-350).

Tabella 14. Risultati delle analisi degli IPA (ng/g s.s.) nei sedimenti campionati nelle stazioni di campionamento a terra CA-1, CA-2, CA-3, CA-4 e CA-5.

	LCB	LCL	Col. A	Col. B	CA-1 (0-50)	CA-1 (300-400)	CA-1 (550-600)	CA-2 (200-300)	CA-2 (300-350)	CA-2 (550-600)
<i>Idrocarburi Policiclici Aromatici</i>										
ng/g (ps)										
Naftalene	35	391			77,3	82,4	54,0	89,4	594	64,5
1-Me naftalene					11,8	12,3	5,9	8,4	88,4	5,0
2-Me naftalene					26,8	57,0	10,6	124	1316	18,3
Acenaftene					0,40	4,28	0,19	18,8	5,17	0,28
Fluorene	21	144			1,12	5,92	0,76	18,7	215	1,11
Fenantrene	87	544			56,1	165	4,96	168	1239	54,0
Antracene	47	245			10,0	21,18	0,19	47,9	649	5,00
Fluorantene	113	1494			55,9	200	0,40	420	3437	6,77
Pirene	153	1398	5000	50000	47,3	194	0,04	292	1469	9,59
Benzo(a)antracene	75	693	500	10000	13,1	126	0,55	145	1145	57,8
Crisene	108	846	5000	50000	22,0	94,4	1,22	138	1010	25,5
7,12-DiMe benzo(a)antracene					0,14	33,3	1,03	89,5	89,3	0,31
Benzo(b)fluorantene			500	10000	3,04	19,7	0,77	45,0	208	4,82
Benzo(k)fluorantene			500	10000	3,24	16,4	0,50	40,0	193	4,17
Benzo(a)pirene	80	763	100	10000	6,71	26,7	0,70	73,2	331	7,45
Dibenzo(a,h)antracene			100	10000	1,54	1,15	0,12	3,20	10,5	n.d.
Benzo(g,h,i)perilene			100	10000	0,33	14,1	0,89	68,2	94,0	3,55
Indeno(1,2,3-cd)pirene			100	5000	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
IPA basso PM					184	348	76,6	475	4107	148
IPA alto PM					153	725	6,2	1314	7988	120
IPA tot	900	4000	10000*	100000*	337	1074	82,9	1789	12095	268

>LCB
>LCL

Tabella 14. (continua).

	LCB	LCL	Col. A	Col. B	CA-3 (0-50)	CA-3 (300-350)	CA-3 (500-550)	CA-4 (150-200)	CA-4 (300-350)	CA-4 (450-500)
<i>Idrocarburi Policiclici Aromatici</i>										
ng/g (ps)										
Naftalene	35	391			46,1	63,6	77,6	76,3	77,0	56,4
1-Me naftalene					3,7	3,2	7,3	10,0	7,1	5,3
2-Me naftalene					13,4	14,1	107,9	45,3	16,3	18,3
Acenaftene					0,36	0,16	16,3	0,68	1,36	0,54
Fluorene	21	144			3,01	0,28	16,2	1,62	19,5	1,68
Fenantrene	87	544			0,68	12,6	146	23,3	1,25	6,67
Antracene	47	245			0,55	1,11	41,6	6,33	1,02	1,11
Fluorantene	113	1494			2,65	3,98	365	81,6	8,18	7,85
Pirene	153	1398	5000	50000	0,88	2,02	253	17,3	1,30	3,86
Benzo(a)antracene	75	693	500	10000	1,29	1,25	126	27,0	1,45	3,37
Crisene	108	846	5000	50000	2,31	1,87	120	40,6	0,91	4,72
7,12-DiMe benzo(a)antracene					0,09	n.d.	77,7	3,84	0,23	0,73
Benzo(b)fluorantene			500	10000	1,24	0,20	39,1	18,1	n.d.	1,64
Benzo(k)fluorantene			500	10000	0,81	0,40	34,7	12,1	0,15	1,59
Benzo(a)pirene	80	763	100	10000	1,18	0,91	63,6	18,7	0,27	2,67
Dibenzo(a,h)antracene			100	10000	0,07	n.d.	2,78	0,86	n.d.	0,15
Benzo(g,h,i)perilene			100	10000	1,33	0,12	59,2	15,3	1,43	2,01
Indeno(1,2,3-cd)pirene			100	5000	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
IPA basso PM					67,8	95,1	413	164	123	90,0
IPA alto PM					11,8	10,8	1142	235	13,9	28,6
IPA tot	900	4000	10000*	100000*	79,6	106	1554	399	137,4	119

*Σ dei precedenti

>LCB
>LCL

Tabella 14. (continua).

	LCB	LCL	Col. A	Col. B	CA-5 (150-200)	CA-5 (200-250)	CA-5 (400-450)
<i>Idrocarburi Policiclici Aromatici</i>							
ng/g (ps)							
Naftalene	35	391			70,8	70,2	49,8
1-Me naftalene					4,1	8,9	4,2
2-Me naftalene					19,0	24,0	15,8
Acenaftene					0,63	0,12	0,08
Fluorene	21	144			1,81	0,28	0,26
Fenantrene	87	544			9,53	5,82	12,23
Antracene	47	245			1,61	1,79	1,32
Fluorantene	113	1494			2,07	21,0	24,6
Pirene	153	1398	5000	50000	0,08	9,31	40,5
Benzo(a)antracene	75	693	500	10000	2,73	7,17	13,7
Crisene	108	846	5000	50000	6,33	8,15	9,18
7,12-DiMe benzo(a)antracene					1,56	2,71	6,31
Benzo(b)fluorantene			500	10000	2,47	4,24	4,60
Benzo(k)fluorantene			500	10000	1,77	2,62	4,70
Benzo(a)pirene	80	763	100	10000	3,13	4,04	7,50
Dibenzo(a,h)antracene			100	10000	0,11	0,25	0,14
Benzo(g,h,i)perilene			100	10000	2,48	1,10	1,69
Indeno(1,2,3-cd)pirene			100	5000	n.d.	n.d.	n.d.
IPA basso PM					107	111	83,7
IPA alto PM					22,7	60,6	113,0
IPA tot	900	4000	10000*	100000*	130	172	197

*Σ dei precedenti

>LCB
>LCL

3.1.6 Policlorobifenili (PCB) e pesticidi organoclorurati

Nelle Tabelle 15 e 16 sono riportati i risultati delle analisi rispettivamente dei PCB e dei pesticidi organoclorurati determinati nei vari campioni di sedimenti.

Per quanto riguarda i PCB, alcuni congeneri mostrano concentrazioni che apparentemente potrebbero suggerire il superamento del valore LCB previsto per i PCB totali, ma non di quello LCL (rispettivamente 8 e 189 ng/g p.s.); tali limiti sono tuttavia basati sulla sommatoria delle concentrazioni solo di alcuni congeneri (marcati in Tabella 15 con l'asterisco *), i cui livelli nei campioni analizzati non portano mai al superamento di LCB per i policlorobifenili.

Le concentrazioni di alcuni pesticidi organoclorurati sono risultate spesso superiori ai valori LCB o LCL, ma comunque mai sopra il limite previsto nella Colonna B dell'Allegato 5, parte IV, Titolo V, D. Lgvo 152/2006. Livelli maggiori di LCB sono presenti per 4,4'-DDD e/o 4,4'-DDT nei campioni CA-A (0-50), CA-B (100-150), CA-3 (500-550) e CA-4 (150-200), mentre concentrazioni superiori a LCL sono state misurate nei campioni CA-C (0-50, 100-150 e 150-200) per il g-Lindano, CA-D (50-100) per 4,4'-DDD e/o 4,4'-DDT, CA-1 (0-50) e CA-2 (200-300) per 4,4'-DDT, CA-4 (150-200) per 4,4'-DDT e g-clordano.

Tabella 15. Risultati dei PCB (ng/g s.s.) nei sedimenti campionati.

Policloro-bifenili	CA-A (0-50)	CA-A (50-100)	CA-A (100-150)	CA-A (150-200)	CA-B (0-50)	CA-B (50-100)	CA-B (100-150)	CA-B (150-200)
ng/g p.s.								
PCB4	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB8	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB11	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	44,43	< 1
PCB16	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB18	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB17	< 1	27,57	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	48,89
PCB19	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB28*	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB52*	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB46	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB44	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB38	< 1	42,90	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB81*	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB77*	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB101*	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB66	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB105	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB156*	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB138*	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB118*	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB169*	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB153*	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB126*	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB170	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB128*	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB172	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB182	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB192	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB180*	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB187	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB195	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB206	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB209 (DCBP)	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCBs totali	< 1	70,47	< 1	< 1	< 1	< 1	44,43	48,89

Tabella 15. (continua).

Policloro-bifenili	CA-C (0-50)	CA-C (50-100)	CA-C (100-150)	CA-C (150-200)	CA-D (0050)	CA-D (50-100)
ng/g p.s.						
PCB4	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB8	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB11	< 1	< 1	< 1	< 1	18,93	14,82
PCB16	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB18	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB17	17,82	< 1	< 1	< 1	44,93	< 1
PCB19	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB28*	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB52*	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB46	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB44	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB38	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	48,42
PCB81*	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB77*	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB101*	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB66	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB105	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB156*	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB138*	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB118*	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB169*	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB153*	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB126*	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB170	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB128*	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB172	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB182	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB192	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB180*	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB187	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB195	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB206	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB209 (DCBP)	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCBs totali	17,82	< 1	< 1	< 1	63,87	63,24

Tabella 15. (continua).

Policloro-bifenili	CA-1 (0-50)	CA-1 (300-400)	CA-1 (550-600)	CA-2 (200-300)	CA-2 (300-350)	CA-2 (550-600)	CA-3 (0-50)	CA-3 (300-350)	CA-3 (500-550)
ng/g p.s.									
PCB4	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB8	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB11	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	11,82
PCB16	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB18	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB17	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	2,69	< 1	5,98	< 1
PCB19	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB28*	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB52*	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB46	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB44	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB38	< 1	< 1	9,49	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	1,22
PCB81*	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB77*	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB101*	< 1	< 1	4,47	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB66	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	1,83	< 1
PCB105	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB156*	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB138*	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB118*	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB169*	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB153*	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB126*	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB170	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB128*	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB172	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB182	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB192	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB180*	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB187	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB195	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB206	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB209 (DCBP)	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCBs totali	< 1	< 1	13,97	< 1	< 1	2,69	< 1	7,82	13,04

Tabella 15. (continua).

Policloro-bifenili	CA-4 (150-200)	CA-4 (300-350)	CA-4 (450-500)	CA-5 (150-200)	CA-5 (200-250)	CA-5 (400-450)
ng/g p.s.						
PCB4	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB8	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB11	< 1	< 1	2,80	< 1	< 1	< 1
PCB16	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB18	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB17	< 1	5,36	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB19	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB28*	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB52*	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB46	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB44	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB38	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB81*	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB77*	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB101*	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB66	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB105	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB156*	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB138*	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB118*	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB169*	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB153*	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB126*	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB170	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB128*	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB172	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB182	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB192	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB180*	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB187	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB195	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB206	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCB209 (DCBP)	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
PCBs totali	< 1	5,36	2,80	< 1	< 1	< 1

Tabella 16. Risultati dei pesticidi organoclorurati (ng/g s.s.) nei sedimenti campionati.

Pesticidi EPA 8081 ng/g p.s.	CA-A (0-50)	CA-A (50-100)	CA-A (100-150)	CA-A (150-200)	CA-B (0-50)	CA-B (50-100)	CA-B (100-150)	CA-B (150-200)
HCB	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
4,4'-DDD	< 0.5	2,91	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	6,11	< 0.5
4,4'-DDE	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
4,4'-DDT	< 0.5	3,60	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
a-Lindane	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
b-Lindane	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
d-Lindane	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
g-Lindane	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
a-Chlordane	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
g-Chlordane	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
Aldrin	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
Heptachlor	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
Heptachlor epx	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
Endosulfan I	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
Endosulfan II	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
Endosulfan sulf	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
Endrin	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
Dieldrin	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
Endrin hal	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
Endrin ket	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
Methoxychlor	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5

>LCB >LCL >Colonna B*

* Colonna B, Allegato 5, parte IV, Titolo V, D. Lgvo 152/2006

Tabella 16. (continua).

Pesticidi EPA 8081 ng/g p.s.	CA-C (0-50)	CA-C (50-100)	CA-C (100-150)	CA-C (150-200)	CA-D (0050)	CA-D (50-100)
HCB	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
4,4'-DDD	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	19,35
4,4'-DDE	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
4,4'-DDT	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	12,65
a-Lindane	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
b-Lindane	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
d-Lindane	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
g-Lindane	27,27	< 0.5	69,11	85,39	< 0.5	< 0.5
a-Chlordane	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
g-Chlordane	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
Aldrin	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
Heptachlor	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
Heptachlor epox	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
Endosulfan I	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
Endosulfan II	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
Endosulfan sulf	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
Endrin	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
Dieldrin	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
Endrin hal	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
Endrin ket	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
Methoxychlor	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5

>LCB >LCL >Colonna B*

* Colonna B, Allegato 5, parte IV, Titolo V, D. Lgvo 152/2006

Tabella 16. (continua).

Pesticidi EPA 8081 ng/g p.s.	CA-1 (0-50)	CA-1 (300-400)	CA-1 (550-600)	CA-2 (200-300)	CA-2 (300-350)	CA-2 (550-600)	CA-3 (0-50)	CA-3 (300-350)	CA-3 (500-550)
HCB	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
4,4'-DDD	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
4,4'-DDE	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
4,4'-DDT	50,8	< 0.5	< 0.5	7,84	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	1,9
a-Lindane	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
b-Lindane	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
d-Lindane	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
g-Lindane	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
a-Chlordane	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
g-Chlordane	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
Aldrin	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
Heptachlor	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
Heptachlor epx	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
Endosulfan I	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
Endosulfan II	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
Endosulfan sulf	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
Endrin	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
Dieldrin	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
Endrin hal	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
Endrin ket	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
Methoxychlor	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	30,67	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5

>LCB >LCL >Colonna B*

* Colonna B, Allegato 5, parte IV, Titolo V, D. Lgvo 152/2006

Tabella 16. (continua).

Pesticidi EPA 8081 ng/g p.s.	CA-4 (150-200)	CA-4 (300-350)	CA-4 (450-500)	CA-5 (150-200)	CA-5 (200-250)	CA-5 (400-450)
HCB	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
4,4'-DDD	4,68	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
4,4'-DDE	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
4,4'-DDT	10,6	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
a-Lindane	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
b-Lindane	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
d-Lindane	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
g-Lindane	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
a-Chlordane	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
g-Chlordane	25,7	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
Aldrin	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
Heptachlor	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
Heptachlor epox	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
Endosulfan I	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
Endosulfan II	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
Endosulfan sulf	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
Endrin	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
Dieldrin	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
Endrin hal	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
Endrin ket	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
Methoxychlor	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5

>LCB >LCL >Colonna B*

* Colonna B, Allegato 5, parte IV, Titolo V, D. Lgvo 152/2006

3.1.7 Idrocarburi alifatici

Nella Tabella 17 sono riportati i risultati degli idrocarburi alifatici determinati nei diversi campioni di sedimento.

Gli idrocarburi volatili (<C10) hanno evidenziato concentrazioni sempre molto basse, comparabili con quelle normalmente riscontrabili in aree marine costiere non particolarmente impattate; per questi parametri non sono previsti i valori LCB e LCL nel "Manuale per la movimentazione dei sedimenti marini" (ICRAM-APAT, 2007), ma i valori misurati nei campioni sono sempre ben al di sotto del limite di Colonna A, Allegato 5, parte IV, Titolo V, D. Lgvo 152/2006. Anche i valori degli idrocarburi semi-volatili o non volatili (C>10-C40), sono generalmente risultati bassi: i valori più alti sono stati misurati nei campioni delle carote a mare con concentrazioni superiori al limite di Colonna A ma largamente inferiori a quello di Colonna B dell'Allegato 5, parte IV, Titolo V, D. Lgvo 152/2006 (rispettivamente 50 e 750 mg/Kg).

Tabella 17. Risultati delle analisi degli idrocarburi alifatici (C5-C10 e C>10-C40) nei sedimenti campionati ($\mu\text{g/g}$ s.s.).

	CA-A (0-50)	CA-A (50-100)	CA-A (100-150)	CA-A (150-200)	CA-B (0-50)	CA-B (50-100)	CA-B (100-150)	CA-B (150-200)
<i>Idrocarburi Alifatici Volatili</i>								
$\mu\text{g/g}$ (ps) <C10	0,251	0,167	0,373	0,195	0,248	0,284	0,338	0,381
<i>Idrocarburi Alifatici Semivolatili</i>								
$\mu\text{g/g}$ (ps)								
C10-C12	0,40	0,38	0,23	0,37	0,45	0,07	0,10	0,41
C12-C14	0,80	0,55	0,26	0,98	1,23	0,58	1,82	0,55
C14-C16	14,03	12,25	6,36	14,62	19,05	11,53	20,02	15,08
C16-C18	36,29	32,07	17,66	34,05	58,84	36,41	83,33	27,77
C18-C20	18,14	15,23	6,03	13,27	11,14	18,95	24,19	12,79
C20-C22	5,37	4,43	2,02	7,74	6,71	6,16	6,90	4,96
C22-C24	4,57	3,15	1,72	3,93	2,75	2,93	7,18	3,42
C24-C26	4,51	2,97	1,10	2,71	1,82	2,98	4,89	2,54
C26-C28	3,63	2,74	1,56	2,04	2,48	2,60	3,91	2,67
C28-C30	2,51	1,92	0,95	1,28	1,36	2,67	3,49	2,70
C30-C32	1,77	2,30	1,13	1,08	0,91	3,84	2,50	2,06
C32-C34	2,07	1,89	2,89	1,22	2,17	2,82	2,14	2,87
C34-C36	3,68	4,58	17,21	30,51	28,87	4,82	37,23	4,51
C36-C38	29,64	38,86	2,75	2,58	n.d.	39,53	5,60	42,44
C38-C40	0,15	0,68	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Idrocarburi C10-C24	79,60	68,06	34,28	74,96	100,17	76,64	143,54	65,00
Idrocarburi C24-C40	47,96	55,93	27,59	41,42	37,60	59,26	59,76	59,79
Idrocarburi Alifatici Totali	127,56	123,99	61,87	116,38	137,77	135,90	203,30	124,78

Tabella 17. (continua).

	CA-C (0-50)	CA-C (50-100)	CA-C (100-150)	CA-C (150-200)	CA-D (0-50)	CA-D (50-100)
<i>Idrocarburi Alifatici Volatili</i>						
µg/g (ps) <C10	0,522	0,562	0,178	0,125	0,208	0,777
<i>Idrocarburi Alifatici Semivolatili</i>						
µg/g (ps)						
C10-C12	0,15	0,37	0,16	0,44	0,09	0,07
C12-C14	0,25	0,87	2,56	0,65	0,08	1,15
C14-C16	5,40	13,07	21,85	14,50	0,76	13,36
C16-C18	13,52	30,36	51,91	19,73	23,83	34,41
C18-C20	10,99	8,17	17,07	8,21	27,00	15,40
C20-C22	2,26	3,95	5,52	5,06	12,44	5,56
C22-C24	1,59	2,41	5,67	3,48	5,82	3,57
C24-C26	0,75	3,00	8,73	5,02	4,54	3,96
C26-C28	0,84	1,82	4,39	3,28	3,32	2,92
C28-C30	1,09	2,57	9,60	4,12	2,10	2,15
C30-C32	0,57	1,59	21,53	4,81	2,19	7,44
C32-C34	0,81	3,33	14,80	6,62	3,51	10,00
C34-C36	2,56	23,90	10,10	6,28	3,03	7,18
C36-C38	21,19	2,67	43,54	37,74	19,75	32,30
C38-C40	n.d.	n.d.	1,80	2,70	2,91	4,06
Idrocarburi C10-C24	34,17	59,19	104,74	52,07	70,03	73,51
Idrocarburi C24-C40	27,81	38,88	114,48	70,56	41,36	70,01
Idrocarburi Alifatici Totali	61,98	98,07	219,21	122,62	111,38	143,53

Tabella 17. (continua).

	CA-1 (0-50)	CA-1 (300-400)	CA-1 (550-600)	CA-2 (200-300)	CA-2 (300-350)	CA-2 (550-600)	CA-3 (0-50)	CA-3 (300-350)	CA-3 (500-550)
<i>Idrocarburi Alifatici Volatili</i>									
µg/g (ps) <C10	0,167	0,178	0,036	1,984	0,368	0,146	0,070	0,120	0,067
<i>Idrocarburi Alifatici Semivolatili</i>									
µg/g (ps)									
C10-C12	0,18	0,03	0,15	0,04	0,16	0,10	0,08	0,16	0,03
C12-C14	0,81	0,81	0,11	1,15	0,17	0,05	0,05	0,21	0,67
C14-C16	4,54	9,34	4,46	11,27	3,89	3,34	2,57	3,73	7,02
C16-C18	6,18	21,59	7,88	12,99	10,95	5,06	2,97	10,63	12,00
C18-C20	3,43	4,96	3,80	5,97	11,47	2,74	1,31	6,90	6,64
C20-C22	1,88	2,12	2,03	4,48	6,33	1,27	0,87	3,96	2,69
C22-C24	2,05	1,77	0,93	3,93	2,00	1,06	0,53	1,88	4,38
C24-C26	2,51	1,30	0,56	1,80	2,84	0,46	0,37	1,77	3,10
C26-C28	2,44	1,12	0,64	2,83	1,09	0,52	0,26	1,46	1,26
C28-C30	2,31	1,36	0,46	4,63	3,40	0,55	0,41	0,86	0,98
C30-C32	3,96	1,81	0,30	6,28	0,74	0,28	0,42	1,14	4,47
C32-C34	3,71	1,21	0,26	2,69	1,17	0,47	0,41	0,91	2,48
C34-C36	3,91	1,98	1,31	2,39	1,74	9,49	1,68	1,93	2,06
C36-C38	10,03	12,94	13,07	13,31	15,59	1,12	8,31	16,33	12,17
C38-C40	2,02	0,03	0,06	0,21	n.d.	n.d.	n.d.	0,17	0,19
Idrocarburi C10-C24	19,06	40,62	19,37	39,84	34,97	13,62	8,37	27,47	33,43
Idrocarburi C24-C40	30,88	21,75	16,67	34,14	26,56	12,90	11,87	24,57	26,71
Idrocarburi Alifatici Totali	49,94	62,37	36,04	73,98	61,53	26,52	20,23	52,04	60,14

Tabella 17. (continua).

	CA-4 (150-200)	CA-4 (300-350)	CA-4 (450-500)	CA-5 (150-200)	CA-5 (200-250)	CA-5 (400-450)
<i>Idrocarburi Alifatici Volatili</i>						
µg/g (ps) <C10	3,004	0,281	1,278	1,298	3,701	0,089
<i>Idrocarburi Alifatici Semivolatili</i>						
µg/g (ps)						
C10-C12	0,13	0,11	0,13	0,27	0,14	0,15
C12-C14	0,19	0,12	0,22	0,64	0,27	0,14
C14-C16	3,32	3,64	3,12	7,80	4,57	4,18
C16-C18	3,84	7,41	3,93	12,06	7,24	9,68
C18-C20	2,44	3,95	2,38	5,48	3,02	7,05
C20-C22	0,83	1,16	0,85	3,81	1,05	3,51
C22-C24	0,87	1,02	0,70	3,09	1,64	1,63
C24-C26	0,52	0,72	0,39	1,51	1,46	1,56
C26-C28	0,62	0,44	0,44	1,88	1,05	1,36
C28-C30	0,48	0,37	0,26	1,12	1,20	1,24
C30-C32	0,55	0,20	1,87	1,66	0,69	0,67
C32-C34	9,41	0,19	0,99	0,85	0,31	0,56
C34-C36	0,57	1,75	0,75	15,90	1,37	2,42
C36-C38	n.d.	11,16	7,73	1,49	9,30	18,28
C38-C40	n.d.	n.d.	n.d.	0,02	n.d.	0,08
Idrocarburi C10-C24	11,62	17,41	11,32	33,15	17,93	26,36
Idrocarburi C24-C40	12,16	14,81	12,44	24,43	15,39	26,18
Idrocarburi Alifatici Totali	23,78	32,23	23,76	57,58	33,32	52,54

3.1.8 Composti organostannici

Nella Tabella 18 sono riportati i risultati delle analisi dei composti organostannici determinati nei vari campioni di sedimento.

Il tributil stagno ha evidenziato una estrema variabilità dei risultati che, nell'ambito della stessa carota, oscillano da valori inferiori al limite di quantificazione (2 ng/g) a concentrazioni di centinaia o addirittura migliaia di ng/g ben superiori al valore LCL (valore massimo misurato pari a 4250 ng/g in CA-A 50-100). Tale andamento è presente sia nelle carote prelevate a mare (CA-A, CA-B, CA-C, CA-D) che in quelle a terra (CA-1, CA-2, CA-3, CA-4, CA-5).

Inoltre, rispetto a risultati precedentemente ottenuti in quest'area portuale, la presenza di TBT non è riferibile ai soli strati superficiali, che anzi mostrano spesso valori più bassi; in questo senso, è possibile ipotizzare un'origine non recente di tali composti ed un rilascio variabile sia nel tempo che nello spazio.

In alcuni dei campioni analizzati sono presenti livelli misurabili anche di trifetil stagno; tuttavia, considerando che tali campioni sono numericamente limitati e con concentrazioni non elevate, la valutazione della loro pericolosità è da ritenersi bassa.

Tabella 18. Risultati delle analisi dei composti organostannici nei sedimenti campionati (ng/g Sn s.s.).

	Sn-tributile (TBT) ng/g (ps)	Sn-trifenile (TPhT) ng/g (ps)
CA-A (0-50)	< 2	< 2
CA-A (50-100)	4248,0	< 2
CA-A (100-150)	< 2	< 2
CA-A (150-200)	986,5	43,8
CA-B (0-50)	< 2	< 2
CA-B (50-100)	764,9	< 2
CA-B (100-150)	553,3	< 2
CA-B (150-200)	< 2	< 2
CA-C (0-50)	2098,7	143,9
CA-C (50-100)	< 2	< 2
CA-C (100-150)	< 2	< 2
CA-C (150-200)	246,5	3,5
CA-D (0-50)	< 2	< 2
CA-D (50-100)	< 2	< 2
CA-1 (0-50)	244,3	28,0
CA-1 (300-400)	< 2	< 2
CA-1 (550-600)	43,1	27,4
CA-2 (200-300)	603,0	< 2
CA-2 (300-350)	1606,6	1,5
CA-2 (550-600)	< 2	< 2
CA-3 (0-50)	< 2	12,0
CA-3 (300-350)	2307,9	< 2
CA-3 (500-550)	15,8	12,7
CA-4 (150-200)	274,5	< 2
CA-4 (300-350)	< 2	< 2
CA-4 (450-500)	382,2	46,4
CA-5 (150-200)	97,1	< 2
CA-5 (200-250)	< 2	58,4
CA-5 (400-450)	< 2	< 2
LCB	5	
LCL	72	

>LCB >LCL

3.2 ANALISI ECOTOSSICOLOGICHE

3.2.1 Saggio biologico con *Vibrio fischeri*

Nella Tabella 19 sono riportati i risultati del saggio biologico con il batterio *Vibrio fischeri* applicato alla fase solida dei 29 campioni di sedimenti. Sulla base della distribuzione spaziale e dell'entità degli effetti misurati, è stato possibile discriminare con buona risoluzione e affidabilità la zona campionata a mare da quella campionata a terra.

Tutti i campioni prelevati in mare hanno evidenziato effetti biologici significativi, con una inibizione della bioluminescenza in alcuni casi molto elevata.

L'elaborazione dei risultati analitici nel Sediment Toxicity Index (S.T.I.), ha confermato la presenza di tossicità nei campioni delle carota CA-A, CA-B e CA-C, con livelli elevati o anche molto elevati.

Per quanto riguarda la carota CA-D (livelli 0-50 e 50-100), nonostante una significativa inibizione della bioluminescenza, i valori di S.T.I. sono risultati compresi tra circa 1.3 e 2.

Nelle carote prelevate a terra, tutti i 15 campioni riconducibili alle carote CA-1, CA-2, CA-3, CA-4 e CA-5 (dallo strato superficiale a quello più profondo) hanno generalmente evidenziato effetti biologici più modesti, anche se in alcuni casi statisticamente significativi e con valori S.T.I. prossimi o superiori a 2 (CA-1 300-400 e 550-600, CA-4 150-200).

Tabella 19. Risultati del saggio biologico Microtox® applicato su fase solida.

Campione	Sabbia < 1mm (%)	Pelite (%)	Soglia Tox Naturale (TU)	Tox Misurata (TU)	Range 95% di confidenza(TU)	R ² (%)	S.T.I.	Tossicità
CA A 0-50	29,524	70,476	246	1109,66	861,55 - 1429,54	97,73	4,51	Presente
CA A 50-100	33,171	66,829	234	693,372	664,87 - 722,885	99,99	2,97	Assente/trascurabile
CA A 100-150	31,336	68,664	240	655,592	562,25 - 764,134	98,91	2,73	Assente/trascurabile
CA A 150-200	27,179	72,821	254	763,997	591,02 - 987,687	97,04	3	Presente
CA B 0-50	24,691	75,309	263	1021,68	771,1 - 1353,82	97,1	3,88	Presente
CA B 50-100	31,176	68,824	240	859,832	741,29 - 997,492	99,45	3,58	Presente
CA B 100-150	50,667	49,333	172	1118,6	887,29 - 1410,3	97,89	6,49	Elevata
CA B 150-200	20,979	79,021	276	3669,73	3415 - 3944,63	99,94	13,3	Molto elevata
CA C 0-50	14,525	85,475	299	2390,04	2028,7 - 2814,21	99,43	8	Elevata
CA C 50-100	36,757	63,243	221	1139,09	1028 - 1262,27	99,72	5,15	Presente
CA C 100-150	26,57	73,43	257	2109,99	1723,9 - 2582,36	98,83	8,22	Elevata
CA C 150-200	35,377	64,623	226	384,924	312,83 - 473,483	97,92	1,7	Assente/trascurabile
CA D 0-50	35,776	64,224	224	297,093	240,82 - 366,582	98,85	1,32	Assente/trascurabile
CA D 50-100	34,016	65,984	231	471,764	457,49 - 486,655	99,99	2,05	Assente/trascurabile
CA 1 0-50	54,158	45,842	160	190,954	165,66 - 220,136	99,46	1,19	Assente/trascurabile
CA 1 300-400	83,861	16,139	57	154,04	152,75 - 155,185	100	2,72	Assente/trascurabile
CA 1 550-600	91,981	8,019	28	71,141	53,495 - 94,588	97,85	2,52	Assente/trascurabile
CA 2 200-300	94,062	5,938	21	20,919	15,528 - 28,186	97,99	1	Assente/trascurabile
CA 2 300-350	67,568	32,432	113	123,111	116,34 - 130,258	99,93	1,08	Assente/trascurabile
CA 2 550-600	87,572	12,428	44	42,184	36,439 - 48,839	99,52	0,97	Assente/trascurabile
CA 3 0-50	57,895	42,105	147	175,299	149,56 - 205,628	98,83	1,19	Assente/trascurabile
CA 3 300-350	18,447	81,553	285	259,097	248,91 - 270,042	99,98	0,91	Assente/trascurabile
CA 3 500-550	82,766	17,234	60	17,423	14,993 - 20,268	99,62	0,29	Assente/trascurabile
CA 4 150-200	92,857	7,143	25	47,775	41,798 - 54,6	98,67	1,89	Assente/trascurabile
CA 4 300-350	47,815	52,185	182	196,069	191,79 - 200,351	100	1,07	Assente/trascurabile
CA 4 450-500	86,093	13,907	49	52,475	42,455 - 64,833	98,88	1,07	Assente/trascurabile
CA 5 150-200	39,673	60,327	211	22,578	19,496 - 26,13	99,41	0,11	Assente/trascurabile
CA 5 200-250	46,851	53,149	186	70,564	56,179 - 88,632	96,17	0,38	Assente/trascurabile
CA 5 400-450	54,305	45,695	160	165,011	142,12 - 191,836	99,38	1,03	Assente/trascurabile

Matrice	Tossicità assente/trascurabile	Tossicità presente	Tossicità elevata	Tossicità molto elevata
Fase solida	S.T.I. ≤ 3	3 < S.T.I. ≤ 6	6 < S.T.I. ≤ 12	S.T.I. > 12

3.2.2 Saggio biologico con *Phaeodactylum tricornutum*

Nella Tabella 20 viene mostrato il tasso mediato nelle 72 h della crescita di *P. tricornutum* con valori di inibizione superiori al 20% nei campioni CA-A 100-150 e CA-2 300-350, mentre una lieve biostimolazione, probabilmente dovuta alla presenza di moderata sostanza organica, è stata ottenuta nei campioni CA-5 150-200, 200-250, CA-A 0-50, CA-B 50-100.

Da notare tuttavia che la stima del tasso di crescita mediato tende a sottostimare gli effetti in termini di percentuale complessiva della variazione di crescita algale ottenuta confrontando la densità cellulare negli esposti e nei controlli dopo 72 ore.

Tabella 20. Risultati del saggio di tossicità con *Phaeodactylum tricornutum*.

	media tasso crescita algale dopo 72h	deviazione standard	% inibizione tasso di crescita	Effetto
CA-A (0-50)	563333	388256	-18	Biostimolazione moderata
CA-A (50-100)	380300	38608	-2,32	Assente
CA-A (100-150)	125000	7071	29,14	Inibizione moderata
CA-A (150-200)	272240	105444	7,7	Assente
CA-B (0-50)	365600	184672	-2,95	Assente
CA-B (50-100)	491000	195594	-13,7	Assente
CA-B (100-150)	350650	43346	0,12	Assente
CA-B (150-200)	321500	130815	-0,29	Assente
CA-C (0-50)	312000	53740	0,5	Assente
CA-C (50-100)	268000	68589	5,26	Assente
CA-C (100-150)	268100	14284	8,16	Assente
CA-C (150-200)	294600	4412	5,33	Assente
CA-D (0-50)	227400	17536	13,09	Assente
CA-D (50-100)	297200	118511	5,07	Assente
CA-1 (0-50)	194000	36770	15,37	Assente
CA-1 (300-400)	247900	2970	10,25	Assente
CA-1 (550-600)	214200	8485	14,88	Assente
CA-2 (200-300)	370450	55932	-4,84	Assente
CA-2 (300-350)	165000	707	20,44	inibizione moderata
CA-2 (550-600)	341600	7920	0,9	Assente
CA-3 (0-50)	347450	90298	0,39	Assente
CA-3 (300-350)	261400	10182	8,92	Assente
CA-3 (500-550)	215800	28355	12,04	Assente
CA-4 (150-200)	335900	163135	-1,81	Assente
CA-4 (300-350)	426667	70515	-9,33	Assente
CA-4 (450-500)	236300	49922	11,94	Assente

CA-5 (150-200)	637500	271693	-21,87	Biostimolazione moderata
CA-5 (200-250)	648000	67882	-22,39	Biostimolazione moderata
CA-5 (400-450)	341900	113561	0,87	Assente
Controllo t=72h	334500	24749		
controllo t=0	12750	354		

Scala di tossicità

Tossicità	% inibizione
Inibizione Assente/Trascurabile	0 < I < 20%
Inibizione moderata	20% ≤ I ≤ 40%
Alta	40% ≤ I ≤ 100%
Biostimolazione	B ≥ -20%

3.2.3 Saggio biologico con *Paracentrotus lividus*

Nella Tabella 21 sono illustrati i risultati del saggio biologico di sviluppo con l'echinoderma *Paracentrotus lividus* applicato all'elutriato. Il valore di EC50 ottenuto con il tossico di riferimento (Cu(NO₃)₂·3H₂O) è risultato pari a 43,36 µg/l, all'interno della carta di controllo del laboratorio (22,60 µg/l - 68,34 µg/l).

I risultati del saggio di embriotossicità hanno evidenziato la presenza di una tossicità alta o molto alta nella maggioranza dei campioni prelevati a mare e riferibili alle carote CA-A, CA-B, CA-C e CA-D; tra questi, soltanto nei campioni CA-A 50-100, CA-A 150-200, CA-B 150-200, CA-C 100-150 e CA-C 150-200 non sono stati evidenziati effetti biologici significativi.

Non è invece stata registrata embriotossicità evidente nei campioni provenienti dalle stazioni ubicate a terra (CA-1, CA-2, CA-3, CA-4 e CA-5).

Tabella 21. Risultati del saggio di sviluppo con *Paracentrotus lividus* applicato all'elutriato

CODICE CAMPIONE	CONC.	Media NORMOFORMATI	sd	EC20 EC50	Giudizio (Classe)
SW	-	85	0,58		
CA A 0-50	100	36	1,53	EC50=93,08	TOX ALTA (C)
	50	77	1,53		
	25	81	1,00		
CA A 50-100	100	82	1,53	EC20>90	TOX ASSENTE (A)
	50	82	2,00		
	25	85	0,58		
CA A 100-150	100	38	1,00	EC50=84,13	TOX ALTA (C)
	50	79	1,53		
	25	82	1,00		
CA A 150-200	100	79	1,53	EC20>90	TOX ASSENTE (A)
	50	80	0,58		
	25	82	1,00		
CA B 0-50	100	3	1,00	EC50<40	TOX MOLTO ALTA (D)
	50	18	8,50		
	25	33	3,61		
CA B 50-100	100	7	6,50	EC50=61,54	TOX ALTA (C)
	50	62	5,13		
	25	46	2,52		
CA B 100-150	100	11	4,00	EC50<40	TOX MOLTO ALTA (D)
	50	24	2,50		
	25	60	4,00		
CA B 150-200	100	85	2,08	EC20>90	TOX ASSENTE (A)
	50	83	1,15		
	25	84	1,00		
CA C 0-50	100	64	4,04	EC20=81,45	TOX MEDIA (B)
	50	81	1,00		
	25	82	1,53		
CA C 50-100	100	0	0,00	EC50<40	TOX MOLTO ALTA (D)
	50	1	0,58		
	25	23	1,73		
CA C 100-150	100	81	0,58	EC20>90	TOX ASSENTE (A)
	50	81	1,53		
	25	81	2,08		
CA C 150-200	100	82	1,00	EC20>90	TOX ASSENTE (A)
	50	82	0,58		
	25	83	1,73		
CA D 0-50	100	22	1,53	EC50<40	TOX MOLTO ALTA (D)
	50	26	3,46		
	25	39	2,31		
CA D 50-100	100	22	1,53	EC50<40	TOX MOLTO ALTA (D)
	50	26	3,46		
	25	39	2,31		

Tabella 21. continua

CODICE CAMPIONE	CONC.	Media NORMOFORMATI	sd	EC20 EC50	Giudizio
CA1 0-50	100	79	1,00	EC20>90	TOX ASSENTE (A)
	50	79	1,00		
	25	82	1,00		
CA1 300-400	100	81	1,00	EC20>90	TOX ASSENTE (A)
	50	82	0,58		
	25	81	2,08		
CA1 550-600	100	79	2,08	EC20>90	TOX ASSENTE (A)
	50	79	1,15		
	25	82	1,00		
CA2 200-300	100	79	1,53	EC20>90	TOX ASSENTE (A)
	50	83	1,15		
	25	81	2,08		
CA2 300-350	100	82	1,53	EC20>90	TOX ASSENTE (A)
	50	83	3,21		
	25	82	1,00		
CA2 550-600	100	80	1,00	EC20>90	TOX ASSENTE (A)
	50	82	1,00		
	25	83	1,00		
CA3 0-50	100	81	1,00	EC20>90	TOX ASSENTE (A)
	50	82	2,00		
	25	82	2,52		
CA3 300-350	100	82	2,31	EC20>90	TOX ASSENTE (A)
	50	83	1,00		
	25	83	1,15		
CA3 500-550	100	82	1,00	EC20>90	TOX ASSENTE (A)
	50	82	2,00		
	25	82	1,53		
CA4 150-200	100	83	0,58	EC20>90	TOX ASSENTE (A)
	50	81	1,15		
	25	82	0,58		
CA4 300-350	100	82	1,53	EC20>90	TOX ASSENTE (A)
	50	83	1,15		
	25	82	1,00		
CA4 450-500	100	82	1,53	EC20>90	TOX ASSENTE (A)
	50	83	2,31		
	25	83	2,52		
CA5 150-200	100	82	0,58	EC20>90	TOX ASSENTE (A)
	50	84	1,53		
	25	83	1,53		
CA5 200-250	100	82	1,00	EC20>90	TOX ASSENTE (A)
	50	83	1,15		
	25	84	1,73		
CA5 400-450	100	82	1,00	EC20>90	TOX ASSENTE (A)
	50	83	1,15		
	25	84	2,08		

3.3 ANALISI MICROBIOLOGICHE

Nella Tabella 22 sono riportati i risultati delle analisi microbiologiche sui sedimenti delle stazioni di campionamento. Per la maggior parte dei parametri i valori ritrovati sono al di sotto del limite di rilevabilità della metodica, con l'unica eccezione delle spore di clostridi solfito riduttori che risultano presenti in 4 degli 8 campioni superficiali analizzati.

Tabella 22. Risultati delle analisi microbiologiche sui campioni di sedimento.

Campione	Coliformi fecali (<i>E. coli</i>) (UFC/g)	<i>Enterococchi fecali</i> (UFC/g)	Stafilococchi (UFC/g)	Salmonella spp in 50 g (*)	Spore di clostridi solfito riduttori (UFC/g) (**)
CA-A (0-50)	40	3	9×10^2	assente	10^2
CA-B (0-50)	50	10	10^3	assente	5×10^2
CA-C (0-50)	5	1	9×10^2	assente	4×10^2
CA-D (0-50)	50	20	4×10^3	assente	2×10^2
CA-1 (300-400)	0	4	6×10^2	assente	10
CA-1 (550-600)	0	1	60	assente	0
CA-2 (200-300)	3	80	6×10^2	assente	30
CA-3 (300-350)	0	20	8×10^2	assente	0
CA-4 (150-200)	0	1	3×10^4	assente	3
CA-5 (150-200)	0	1	5×10^2	assente	0

Metodi analitici: APAT-IRSA 2003; (*) APAT-IRSA 2010; (**) APAT-IRSA 2009.

3.4 ELABORAZIONE DEI RISULTATI CHIMICI ED ECOTOSSICOLOGICI CON IL MODELLO DI ANALISI DI RISCHIO SEDIQUALSOFT, E VALUTAZIONE DELL'INDICE DI PERICOLO INTEGRATO

Prima di procedere alla classificazione dei materiali secondo il manuale ICRAM-APAT, si è ritenuto opportuno, elaborare tutti i risultati ottenuti dalle analisi chimiche e dalla batteria dei saggi ecotossicologici, attraverso un nuovo modello di analisi di rischio (Sediqualsoft) concepito proprio per la caratterizzazione della qualità dei sedimenti e del rischio ad essi associato (descritto in Piva et al., 2011 e Benedetti et al., 2012). Specifici algoritmi e diagrammi di flusso permettono, sulla base di precisi obiettivi ed assunzioni da giudizio esperto, di applicare criteri di integrazione ponderata ad ampi data-sets di dati eterogenei: questo permette di elaborare degli indici sintetici di pericolo sia per i dati chimici (in funzione dei diversi riferimenti normativi che si considerano) che per quelli ecotossicologici, prima della loro integrazione finale e della attribuzione ad una di cinque classi di rischio (da assente a severa). Tale approccio è in linea con i criteri di ponderazione dei risultati ecotossicologici previsti dal Manuale ISPRA 67/2011 (Batterie di saggi ecotossicologici per sedimenti di acque salate e salmastre), e recepiti nella proposta di Allegati Tecnici all'articolo 109 del Decreto Legislativo 152/2006, in corso di emanazione da parte del Ministero dell'Ambiente.

Nella Tabella 23 sono rappresentati tutti i parametri chimici le cui concentrazioni risultano superiori ai limiti LCB, LCL o a quelli della Colonna B dell'Allegato 5, parte IV, Titolo V del D. Lgvo 152/2006, mentre nella Tabella 24 sono riassunte le elaborazioni del pericolo chimico ottenute dal modello di analisi di rischio (Sediqualsoft). Nella Tabella 24, oltre al valore quantitativo dell'indice di pericolo riferito ai limiti LCB, LCL e Colonna B (Hazard Quotient, HQ), viene anche riportato il contributo percentuale del parametro che pesa maggiormente, il numero dei parametri non conformi e l'attribuzione del campione ad una di 5 possibili classi di pericolo chimico.

I campioni di sedimento delle carote prelevate a mare (CA-A, CA-B, CA-C, CA-D) hanno evidenziato un livello di pericolo chimico "Severo" nei confronti dei limiti LCL con un numero di parametri non conformi compreso tra 5 e 7. Tali superamenti sono quasi sempre imputabili agli elevati valori di metalli (Cd, Cu, Hg, Pb e Zn) e di TBT (organostannici) che, in alcuni campioni, contribuisce per una percentuale superiore all'80% al valore di pericolo chimico totale.

Non esiste invece per questi campioni nessun pericolo chimico prendendo come riferimento i limiti riportati nella Colonna B dell'Allegato 5, parte IV, Titolo V del D. Lgvo 152/2006 (nessun superamento).

Più variabile la situazione dei campioni prelevati dalle carote a terra con un numero di parametri non conformi rispetto a LCL compreso mediamente tra 0 e 5, e due campioni con rispettivamente 12 e 7 parametri superiori al limite (CA-2 300-350 e CA-4 150-200). I campioni più compresi sono quelli superficiali e fino alla quota di 300-350, mentre risulta generalmente più basso il pericolo chimico associato ai campioni più profondi. Rispetto alle carote a mare, nei campioni prelevati a terra è minore il contributo di alcuni metalli ma è evidente quello di inquinanti organici come gli idrocarburi policiclici aromatici, alcuni pesticidi organoclorurati, oltre che del TBT (organostannici).

Anche per questi campioni il pericolo chimico complessivo risulta assente prendendo come riferimento i limiti riportati nella Colonna B dell'Allegato 5, parte IV, Titolo V del D. Lgvo 152/2006, con l'unica eccezione del campione CA-3 0-50 che mostra un pericolo lieve dovuto ad un unico superamento di tali limiti per il piombo.

Nella Figura 4 viene riportato, a puro titolo di esempio, l'output del software di elaborazione Sediqualsoft relativo al calcolo dell'indice di pericolo chimico riferito a varie linee guida e normative nazionali ed internazionali (descritto in Piva et al., 2011 e Benedetti et al., 2012).

Tabella 23. Indicazione dei parametri con concentrazioni superiori ai limiti LCB, LCL o a quelli della Colonna B dell'Allegato 5, parte IV, Titolo V del D. Lgvo 152/2006.

	Cd	Cr	Cu	Hg	Pb	Zn	Naft.	Fluorene	Fenantrene	Antracene	Fluorantene	Pirene	Benzo(a)antr.	Crisene	Benzo(a)pir.	IPA totali	4,4'-DDD	4,4'-DDT	g-Lindano	g-Clordano	TBT
Carote a mare																					
CA-A (0-50)	■		■	■	■	■	■														
CA-A (50-100)	■		■	■	■	■	■										■	■			■
CA-A (100-150)	■		■	■	■	■	■														
CA-A (150-200)	■		■	■	■	■	■														■
CA-B (0-50)	■	■	■	■	■	■	■														
CA-B (50-100)	■		■	■	■	■	■	■			■										■
CA-B (100-150)	■		■	■	■	■	■											■			■
CA-B (150-200)	■		■	■	■	■	■														
CA-C (0-50)	■		■	■	■	■	■												■		■
CA-C (50-100)	■		■	■	■	■	■		■												
CA-C (100-150)	■		■	■	■	■	■												■		
CA-C (150-200)	■		■	■	■	■	■												■		■
CA-D (0-50)	■		■	■	■	■	■		■												
CA-D (50-100)	■		■	■	■	■	■										■	■			
Carote a terra																					
CA-1 (0-50)	■		■	■	■	■	■											■			■
CA-1 (300-400)	■		■	■	■	■	■		■		■	■	■			■					
CA-1 (550-600)	■		■	■	■	■	■														■
CA-2 (200-300)	■		■	■	■	■	■		■	■	■	■	■	■	■	■		■			■
CA-2 (300-350)	■		■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■				■
CA-2 (550-600)	■		■	■	■	■	■														
CA-3 (0-50)	■		■	■	■	■	■														
CA-3 (300-350)	■		■	■	■	■	■														■
CA-3 (500-550)	■		■	■	■	■	■		■	■	■	■	■	■	■	■		■			■
CA-4 (150-200)	■		■	■	■	■	■										■	■		■	■
CA-4 (300-350)	■		■	■	■	■	■														
CA-4 (450-500)	■		■	■	■	■	■														■
CA-5 (150-200)	■		■	■	■	■	■														■
CA-5 (200-250)	■		■	■	■	■	■														
CA-5 (400-450)	■		■	■	■	■	■														
>LCB	■																				
>LCL	■																				
>Colonna B*	■																				

* Colonna B, Allegato 5, parte IV, Titolo V, D. Lgvo 152/2006

Tabella 24a. Elaborazione dei dati chimici ottenuta con il modelli SediquaSoft (carote a mare).

Carota	HQ LCB	% max	n param. non conf	Pericolo chimico LCB	HQ LCL	% max	n param. non conf	Pericolo chimico LCL	HQ Col B	% max	n param. non conf	Pericolo chimico Col B
CA-A (0-50)	36,2	27,2	6	SEVERE	17,8	24,2	5	SEVERE	0,08	0	0	ABSENT
CA-A (50-100)	1143	96,7	9	SEVERE	92,8	82,8	6	SEVERE	0,08	0	0	ABSENT
CA-A (100-150)	32,0	27,1	6	SEVERE	15,5	24,5	5	SEVERE	0,07	0	0	ABSENT
CA-A (150-200)	285	90,1	7	SEVERE	31,0	57,5	6	SEVERE	0,06	0	0	ABSENT
CA-B (0-50)	33,1	19,9	9	SEVERE	13,6	26,3	5	SEVERE	0,07	0	0	ABSENT
CA-B (50-100)	236	84,4	9	SEVERE	29,3	47,2	6	SEVERE	0,07	0	0	ABSENT
CA-B (100-150)	178	80,8	8	SEVERE	23,4	42,9	6	SEVERE	0,07	0	0	ABSENT
CA-B (150-200)	38,1	20,0	8	SEVERE	13,4	23,0	5	SEVERE	0,06	0	0	ABSENT
CA-C (0-50)	701	77,9	9	SEVERE	89,4	42,4	7	SEVERE	0,08	0	0	ABSENT
CA-C (50-100)	37,8	20,6	7	SEVERE	16,2	27,5	5	SEVERE	0,07	0	0	ABSENT
CA-C (100-150)	330	90,8	8	SEVERE	104	86,6	6	SEVERE	0,08	0	0	ABSENT
CA-C (150-200)	465	79,6	8	SEVERE	129	86,0	7	SEVERE	0,08	0	0	ABSENT
CA-D (0-50)	33,3	22,2	7	SEVERE	15,3	26,7	5	SEVERE	0,08	0	0	ABSENT
CA-D (50-100)	55,0	29,4	8	SEVERE	19,1	20,0	7	SEVERE	0,07	0	0	ABSENT

Tabella 24b. Elaborazione dei dati chimici ottenuta con il modelli SediquaSoft (carote a terra).

Carota	HQ LCB	% max	n param. non conf	Pericolo chimico LCB	HQ LCL	% max	n param. non conf	Pericolo chimico LCL	HQ Col B	% max	n param. non conf	Pericolo chimico Col B
CA-1 (300-400)	17,8	14,9	9	SEVERE	1,7	100	1	SLIGHT	0,03	0	0	ABSENT
CA-1 (550-600)	13	86,8	2	MAJOR	0,1	0	0	ABSENT	0,01	0	0	ABSENT
CA-2 (200-300)	197	79,5	14	SEVERE	20,0	54,8	5	SEVERE	0,05	0	0	ABSENT
CA-2 (300-350)	565	73,9	15	SEVERE	49,6	58,7	12	SEVERE	0,07	0	0	ABSENT
CA-2 (550-600)	2,2	100	1	SLIGHT	0,1	0	0	ABSENT	0,01	0	0	ABSENT
CA-3 (0-50)	78,9	56,2	5	SEVERE	41,7	60,8	4	SEVERE	1,85	100	1	SLIGHT
CA-3 (300-350)	605	99,2	4	SEVERE	41,8	100	1	SEVERE	0,04	0	0	ABSENT
CA-3 (500-550)	20	20,4	9	SEVERE	0,1	0	0	ABSENT	0,01	0	0	ABSENT
CA-4 (150-200)	142	50,3	9	SEVERE	33,5	42,3	7	SEVERE	0,07	0	0	ABSENT
CA-4 (300-350)	2,6	100	1	SLIGHT	0,1	0	0	ABSENT	0,02	0	0	ABSENT
CA-4 (450-500)	112	88,7	5	SEVERE	10,7	65,1	2	MAJOR	0,02	0	0	ABSENT
CA-5 (150-200)	29	87,4	3	SEVERE	1,9	100	1	SLIGHT	0,02	0	0	ABSENT
CA-5 (200-250)	26,0	59,6	4	SEVERE	13,0	68,0	3	SEVERE	0,05	0	0	ABSENT
CA-5 (400-450)	3,0	56,4	2	MODERATE	0,1	0	0	ABSENT	0,02	0	0	ABSENT

Figura 4. Output del software di elaborazione Sediquasoft relativo al calcolo dell'indice di pericolo chimico (descritto in Piva et al., 2011 e Benedetti et al., 2012).

Mas_saggi_biologici Tab_misure

Chemical characterization

Latitude: 39° 12.670' N
 Longitude: 09° 06.010" E
 Area_code: Porto di Cagliari
 Site_code: Darsena pescherecci
 Sampling date: 15/12/2011
 Sampling code:
 Core_code: Carote a mare
 Core level:
 Sample_code: CA-A (0-50)
 Note:



Process and save
 Clean record
 Import from Excel

	LCB (Pelite>10%)	LCB (Pelite<10%)	LCL	ERL	ERM	DM56/09 (SQA)	
Chemical HQ	36,21	68,62	17,81	26,21	4,61	33,37	Chemical HQ
Max % contr to HQ	27,15	25,02	24,17	40,56	36,06	34,35	Max % contr to HQ
N° exceeding param.	6	8	5	6	3	6	N° exceeding param.
N° param with refer.	29	29	29	26	22	23	N° param with refer.
N° analysed param.	59	59	59	59	59	59	N° analysed param.
Class of 'chemical' hazard	SEVERE	SEVERE	SEVERE	SEVERE	MODERATE	SEVERE	Class of 'chemical' hazard

	TEL	PEL	ISQG_Low ANZECC	ISQG_High ANZECC	Col A (Dl.g.vo_152/06)	Col B (Dl.g.vo_152/06)	
Chemical HQ	51,77	9,12	0,23	4,62	13,18	0,08	Chemical HQ
Max % contr to HQ	23,59	28,29	0	36,06	33,95	0	Max % contr to HQ
N° exceeding param.	9	4	0	3	5	0	N° exceeding param.
N° param with refer.	21	21	10	21	30	30	N° param with refer.
N° analysed param.	59	59	59	59	59	59	N° analysed param.
Class of 'chemical' hazard	SEVERE	MAJOR	ABSENT	MODERATE	SEVERE	ABSENT	Class of 'chemical' hazard

Record: 1 di 29 Nessun filtro Cerca

Nella Tabella 25 sono riassunti i risultati ottenuti dalla integrazione ponderata di SediquaSoft dei valori di tossicità evidenziati, per ciascun campione di sedimento, dalla batteria di saggi biologici con *Phaeodactylum tricornutum*, *Vibrio fischeri* e *Paracentrotus lividus*.

Nella Tabella viene riportato l'effetto e la valutazione ottenuta per ciascun saggio della batteria, il valore quantitativo dell'indice di pericolo biologico elaborato dal modello per l'intera batteria dei saggi (Hazard Quotient, HQ Batteria), il valore minimo e massimo ottenuti nell'ambito della batteria e la classe di pericolo tossicologico assegnata alla batteria (assente, trascurabile, moderato, alto, molto alto).

Tale valutazione integrata ha portato ad evidenziare un pericolo ecotossicologico alto (Major) per tutti i sedimenti prelevati a mare, con l'eccezione di pochi campioni dove il livello complessivo di tossicità è risultato moderato (CA-A 50-100, CA-A 150-200 e CA-B 150-200) o lieve (CA-C 150-200).

Nei materiali prelevati a terra il pericolo ecotossicologico è risultato alto solo nel campione CA-1 550-600, mentre in tutti gli altri è risultato moderato, lieve o addirittura assente (Tabella 25).

Nella Figura 5 viene riportato, a puro titolo di esempio, l'output del software di elaborazione SediquaSoft relativo al calcolo dell'indice di pericolo ecotossicologico (descritto in Piva et al., 2011 e Benedetti et al., 2012).

Tabella 25a. Risultati della integrazione complessiva dei risultati ecotossicologici secondo i criteri di ponderazione integrata di SediquaSoft (carote a mare).

Carota	Saggio	Effetto saggio	Valutazione saggio	HQ Batteria			Pericolo Batteria
					Min	Max	
CA-A (0-50)	<i>P. tricornutum</i>	0,0	ABSENT biostimolazione	4,20	0	2,5	MAJOR
	<i>V. fischeri</i>	3,9	SEVERE				
	<i>P. lividus</i>	3,6	MAJOR				
CA-A (50-100)	<i>P. tricornutum</i>	0,0	ABSENT biostimolazione	2,15	0	2,07	MODERATE
	<i>V. fischeri</i>	3,3	MAJOR				
	<i>P. lividus</i>	0,2	ABSENT				
CA-A (100-150)	<i>P. tricornutum</i>	6,3	MAJOR	5,95	1,9	2,09	MAJOR
	<i>V. fischeri</i>	3,2	MAJOR				
	<i>P. lividus</i>	4,0	MAJOR				
CA-A (150-200)	<i>P. tricornutum</i>	0,5	ABSENT	2,41	0,16	2,09	MODERATE
	<i>V. fischeri</i>	3,3	MAJOR				
	<i>P. lividus</i>	0,5	ABSENT				
CA-B (0-50)	<i>P. tricornutum</i>	0,0	ABSENT biostimolazione	5,58	0	3,21	MAJOR
	<i>V. fischeri</i>	3,7	SEVERE				
	<i>P. lividus</i>	6,4	SEVERE				
CA-B (50-100)	<i>P. tricornutum</i>	0,0	ABSENT biostimolazione	4,96	0	2,67	MAJOR
	<i>V. fischeri</i>	3,6	SEVERE				
	<i>P. lividus</i>	5,4	SEVERE				
CA-B (100-150)	<i>P. tricornutum</i>	0,0	ABSENT biostimolazione	5,63	0	2,88	MAJOR
	<i>V. fischeri</i>	4,2	SEVERE				
	<i>P. lividus</i>	5,8	SEVERE				
CA-B (150-200)	<i>P. tricornutum</i>	0,1	ABSENT	3,08	0	3,05	MODERATE
	<i>V. fischeri</i>	4,6	SEVERE				
	<i>P. lividus</i>	0,0	ABSENT				
CA-C (0-50)	<i>P. tricornutum</i>	0,2	ABSENT	3,59	0,05	2,86	MAJOR
	<i>V. fischeri</i>	4,4	SEVERE				
	<i>P. lividus</i>	1,6	MODERATE				
CA-C (50-100)	<i>P. tricornutum</i>	0,7	ABSENT	6,17	0,23	3,33	MAJOR
	<i>V. fischeri</i>	4,0	SEVERE				
	<i>P. lividus</i>	6,7	SEVERE				
CA-C (100-150)	<i>P. tricornutum</i>	2,0	MODERATE	3,64	0,1	2,88	MAJOR
	<i>V. fischeri</i>	4,4	SEVERE				
	<i>P. lividus</i>	0,3	ABSENT				
CA-C (150-200)	<i>P. tricornutum</i>	0,6	ABSENT	1,41	0,08	1,13	SLIGHT

	<i>V. fischeri</i>	2,1	MAJOR				
	<i>P. lividus</i>	0,2	ABSENT				
CA-D (0-50)	<i>P. tricornutum</i>	3,2	MAJOR	3,99	0,51	2,42	MAJOR
	<i>V. fischeri</i>	1,2	SLIGHT				
	<i>P. lividus</i>	4,9	SEVERE				
CA-D (50-100)	<i>P. tricornutum</i>	0,3	ABSENT	4,00	0,09	2,42	MAJOR
	<i>V. fischeri</i>	2,5	MAJOR				
	<i>P. lividus</i>	4,9	SEVERE				

Tabella 25b. Risultati della integrazione complessiva dei risultati ecotossicologici secondo i criteri di ponderazione integrata di Sediqualsoft (carote a terra).

Carota	Saggio	Effetto saggio	Valutazione saggio	HQ	Min	Max	Pericolo
				Batteria			Batteria
CA-1 (0-50)	<i>P. tricornutum</i>	4,2	MAJOR	1,83	0,16	1,4	MODERATE
	<i>V. fischeri</i>	0,8	SLIGHT				
	<i>P. lividus</i>	0,5	ABSENT				
CA-1 (300-400)	<i>P. tricornutum</i>	2,6	MODERATE	2,91	0,1	1,95	MODERATE
	<i>V. fischeri</i>	3,2	MAJOR				
	<i>P. lividus</i>	0,3	ABSENT				
CA-1 (550-600)	<i>P. tricornutum</i>	3,6	MAJOR	3,21	0,16	1,86	MAJOR
	<i>V. fischeri</i>	3,0	MAJOR				
	<i>P. lividus</i>	0,5	ABSENT				
CA-2 (200-300)	<i>P. tricornutum</i>	0,0	ABSENT biostimolazione	0,16	0	0,16	ABSENT
	<i>V. fischeri</i>	0,0	ABSENT				
	<i>P. lividus</i>	0,5	ABSENT				
CA-2 (300-350)	<i>P. tricornutum</i>	5,1	MAJOR	1,83	0,06	1,69	MODERATE
	<i>V. fischeri</i>	0,2	ABSENT				
	<i>P. lividus</i>	0,2	ABSENT				
CA-2 (550-600)	<i>P. tricornutum</i>	0,0	ABSENT biostimolazione	0,13	0	0,13	ABSENT
	<i>V. fischeri</i>	0,0	ABSENT				
	<i>P. lividus</i>	0,4	ABSENT				
CA-3 (0-50)	<i>P. tricornutum</i>	0,0	ABSENT biostimolazione	0,37	0	0,27	ABSENT
	<i>V. fischeri</i>	0,8	SLIGHT				
	<i>P. lividus</i>	0,3	ABSENT				
CA-3 (300-350)	<i>P. tricornutum</i>	2,2	MODERATE	0,76	0	0,73	ABSENT
	<i>V. fischeri</i>	0,0	ABSENT (biostimolazione)				
	<i>P. lividus</i>	0,1	ABSENT				
CA-3 (500-550)	<i>P. tricornutum</i>	3,5	MAJOR	1,26	0	1,18	SLIGHT
	<i>V. fischeri</i>	0,0	ABSENT (biostimolazione)				

	<i>P. lividus</i>	0,2	ABSENT				
CA-4 (150-200)	<i>P. tricornutum</i>	0,0	ABSENT biostimolazione	1,42	0	1,37	SLIGHT
	<i>V. fischeri</i>	2,4	MAJOR				
	<i>P. lividus</i>	0,2	ABSENT				
CA-4 (300-350)	<i>P. tricornutum</i>	0,0	ABSENT biostimolazione	0,2	0	0,12	ABSENT
	<i>V. fischeri</i>	0,4	ABSENT				
	<i>P. lividus</i>	0,2	ABSENT				
CA-4 (450-500)	<i>P. tricornutum</i>	2,9	MODERATE	1,09	0,03	0,98	SLIGHT
	<i>V. fischeri</i>	0,1	ABSENT				
	<i>P. lividus</i>	0,2	ABSENT				
CA-5 (150-200)	<i>P. tricornutum</i>	0,0	ABSENT (biostimolazione)	0,08	0	0,08	ABSENT
	<i>V. fischeri</i>	0,0	ABSENT (biostimolazione)				
	<i>P. lividus</i>	0,2	ABSENT				
CA-5 (200-250)	<i>P. tricornutum</i>	0,0	ABSENT (biostimolazione)	0,08	0	0,08	ABSENT
	<i>V. fischeri</i>	0,0	ABSENT (biostimolazione)				
	<i>P. lividus</i>	0,2	ABSENT				
CA-5 (400-450)	<i>P. tricornutum</i>	0,0	ABSENT biostimolazione	0,09	0	0,08	ABSENT
	<i>V. fischeri</i>	0,0	ABSENT				
	<i>P. lividus</i>	0,2	ABSENT				

Figura 5. Output del software di elaborazione SediquaSoft relativo al calcolo dell'indice di pericolo ecotossicologico (descritto in Piva et al., 2011 e Benedetti et al., 2012).

Mas_saggi_biologici

Bioassays

ID: <input type="text" value="100"/>	Species: <input type="text" value="Vibrio_fischeri"/>	<div style="border: 1px solid #ccc; padding: 5px;"> <p style="text-align: center; margin: 0;">SINGLE BIOASSAY RESULTS</p> <p>Specific threshold <input type="text" value="20"/> %</p> <p>Effect percentage <input type="text" value="77,83"/></p> <p>Weighted effect <input type="text" value="3,89"/> <input type="text" value="77,83"/> %</p> <p>HQ single bioassay <input type="text" value="7,51"/></p> <p>Class of hazard for single bioassay SEVERE</p> </div>
Latitude: <input type="text" value="39° 12.670' N"/>	Sample code: <input type="text" value="CA-A (0-50)"/>	
Longitude: <input type="text" value="09° 06.010' E"/>	Matrix: <input type="text" value="Whole sediment"/>	
Area name: <input type="text" value="Porto di Cagliari"/>	Endpoint: <input type="text" value="bioluminescence"/>	
Site code: <input type="text" value="Darsena pescherecci"/>	Control mean: <input type="text" value="1109,664"/>	
Sampling date: <input type="text" value="15/12/2011"/>	Control Std Dev: <input type="text" value="141,997"/>	
Sampling code: <input type="text"/>	n value control: <input type="text" value="3"/>	
Core code: <input type="text" value="Carote a mare"/>	Exposed mean: <input type="text" value="246"/>	
Core level: <input type="text"/>	Exposed Std Dev: <input type="text" value="3,152963"/>	
Exposure time: <input type="text" value="Acute"/>	n value exposed: <input type="text" value="3"/>	
Note: <input type="text"/>		<div style="border: 1px solid #ccc; padding: 5px; display: inline-block;"> <p style="margin: 0;">BATTERY BIOASSAYS RESULTS</p> <p>n° bioassays <input type="text" value="3"/></p> <p>Battery HQ <input type="text" value="4,2"/> %</p> <p>Min and max single bioassay <input type="text" value="0"/> <input type="text" value="2,5"/></p> <p>Class of hazard for bioassays MAJOR</p> </div>

PROCESS

L'Endpoint selezionabile dipende dalla specie, dall'exposure time e dal comparto selezionati.

Per Tempo Acuto si intende un'esposizione a breve termine, per Cronico un'esposizione a lungo termine.

Per ciascun Sample_code si deve inserire una batteria di saggi che abbia almeno due specie diverse e almeno tre endpoint

Record: ◀ ▶ 🔍 46 di 87 Nessun filtro Cerca

4. CLASSIFICAZIONE INTEGRATA DEI MATERIALI E CONCLUSIONI

L'integrazione dei risultati ottenuti sulle caratteristiche fisiche, chimiche ed ecotossicologiche dei sedimenti, effettuata secondo i criteri descritti nel Manuale ICRAM-APAT (2007), ha portato alla classificazione dei materiali riportata in Tabella 26. In questo caso la classificazione chimica è basata sulla difformità delle concentrazioni misurate rispetto ai valori LCB o LCL riportati nel Manuale, mentre la classificazione ecotossicologica è stata effettuata attribuendo al materiale il grado di tossicità peggiore tra i risultati ottenuti nell'ambito della batteria dei saggi utilizzati. In funzione delle classi di qualità individuate con questi criteri, le opzioni di gestione previste dal Manuale, in ordine di priorità di utilizzo, sono indicate nella Tabella 27.

Tutti i sedimenti delle carote campionate in mare risultano di classe C1 o C2 con l'eccezione di pochi campioni classificabili come B2 (CA-A 50-100, CA-A 150-200 e CA-C 150-200).

I materiali delle carote a terra risultano di classe B2 con alcuni campioni più profondi classificabili come A2 (CA-1 550-600, CA-2 550-600, CA-1 550-600, CA-3 300-350, CA-3 500-550, CA-4 300-350, CA-5 400-450).

Nella Tabella 28 è riportata l'elaborazione complessiva del rischio, ottenuta secondo criteri di integrazione ponderata dal modello Sediqualsoft (Piva et al., 2011; Benedetti et al., 2012). In questo caso, i risultati relativi al pericolo chimico ed ecotossicologico sono stati integrati attraverso un classico approccio Weight Of Evidence (WOE) che dà pesi diversi alle varie linee di evidenza, riassumendo sia un indice quantitativo di rischio (WOE RISK) che una valutazione complessiva che assegna tale valore ad una di 5 possibili classi di rischio (da assente a molto alto); l'indice quantitativo di rischio (WOE RISK) ha il grande vantaggio di permettere una miglior discriminazione tra materiali che appartengono alla stessa classe di rischio. Sia l'indice di rischio che la relativa classe sono state riferite a due diversi obiettivi di qualità/protezione indicati rispettivamente dai limiti LCL e da quelli della colonna B, Allegato 5, parte IV, Titolo V, D. Lgvo 152/2006. Nella Figura 6 viene riportato, a puro titolo di esempio, l'output del software di elaborazione Sediqualsoft relativo all'elaborazione finale Weight Of Evidence (WOE), al calcolo dell'indice di rischio complessivo e alla sua attribuzione alla relativa classe, riferita a varie linee guida e normative nazionali ed internazionali (descritto in Piva et al., 2011 e Benedetti et al., 2012).

I risultati di questa elaborazione ponderata confermano, per tutti i campioni di sedimento delle carote campionate a mare, un livello di rischio "alto" (Major), ma mai "molto alto" (Severe), secondo l'obiettivo di protezione generale basato sui valori LCL; tale rischio risulta invece "assente" riferendosi agli obiettivi di protezione insiti nei limiti della colonna B, Allegato 5, parte IV, Titolo V, D. Lgvo 152/2006.

Per i materiali campionati a terra, circa la metà dei campioni (generalmente i più superficiali) sono caratterizzati da un livello di rischio complessivo "alto" (WOE LCL EVALUATION), per tutti gli altri il rischio è "assente" o "moderato" (solo nel campione CA-4 450-500). Sempre "assente" per questi materiali il rischio riferito alla colonna B, Allegato 5, parte IV, Titolo V, D. Lgvo 152/2006.

In conclusione, dai risultati ottenuti e dalla loro classificazione sia attraverso i criteri del Manuale ICRAM-APAT (2007) che attraverso gli algoritmi di integrazione ponderata del modello di analisi di rischio SediquaSoft, si consiglia per tutti i sedimenti riferibili ai campioni prelevati in mare il conferimento all'interno di un bacino conterminato, impermeabilizzato sui lati e sul fondo e modalità di riempimento volte ad evitare la possibile dispersione nell'ambiente circostante di frazioni contaminate.

Per quanto riguarda i materiali delle carote a terra, alcuni campioni (generalmente quelli più profondi) hanno evidenziato un livello di qualità e rischio compatibili ad es. con attività di riempimento di banchine e terrapieni in ambito portuale. Tuttavia, la loro contiguità fisica con campioni di qualità peggiore suggerisce, in via precauzionale, che tutti i materiali campionati a terra siano conferiti all'interno di un bacino conterminato almeno lateralmente, con modalità di riempimento volte ad evitare la possibile dispersione nell'ambiente circostante di frazioni contaminate.

E' comunque indispensabile un adeguato programma di monitoraggio ambientale relativo a tutte le attività di movimentazione che saranno intraprese (attività di dragaggio, trasporto e di deposizione) oltre a quelle da effettuarsi nell'area circostante i bacini, volto in particolare a controllare la qualità delle acque e l'eventuale possibilità di migrazione dei contaminanti nel tempo.

Tabella 26. Classificazione della qualità dei sedimenti secondo i criteri del Manuale ICRAM-APAT (2007).

	Classificazione Chimica	Classificazione ecotossic.	Classe di Qualità
Carote a mare			
CA-A (0-50)	> LCL	C	C1
CA-A (50-100)	> LCL	A	B2
CA-A (100-150)	> LCL	C	C1
CA-A (150-200)	> LCL	A	B2
CA-B (0-50)	> LCL	D	C2
CA-B (50-100)	> LCL	C	C1
CA-B (100-150)	> LCL	D	C2
CA-B (150-200)	> LCL	D	C2
CA-C (0-50)	> LCL	C	C1
CA-C (50-100)	> LCL	D	C2
CA-C (100-150)	> LCL	C	C1
CA-C (150-200)	> LCL	A	B2
CA-D (0-50)	> LCL	D	C2
CA-D (50-100)	> LCL	D	C2
Carote a terra			
CA-1 (0-50)	> LCL	A	B2
CA-1 (300-400)	> LCL	A	B2
CA-1 (550-600)	> LCB < LCL	A	A2
CA-2 (200-300)	> LCL	A	B2
CA-2 (300-350)	> LCL	B	B2
CA-2 (550-600)	> LCB < LCL	A	A2
CA-3 (0-50)	> LCL	A	B2
CA-3 (300-350)	> LCL	A	A2
CA-3 (500-550)	> LCB < LCL	A	A2
CA-4 (150-200)	> LCL	A	B2
CA-4 (300-350)	> LCB < LCL	A	A2
CA-4 (450-500)	> LCL	A	B2
CA-5 (150-200)	> LCL	A	B2
CA-5 (200-250)	> LCL	A	B2
CA-5 (400-450)	> LCB < LCL	A	A2

Tabella 27 - Classi di qualità dei materiali e relative opzioni di gestione in ordine di priorità di utilizzo.

Classe	Opzioni di gestione
A1	<p>Sabbie (pelite < 10%)</p> <ul style="list-style-type: none"> • Ripascimento della spiaggia emersa; • Ricostruzione di strutture naturali in ambito marino costiero comprese le deposizioni finalizzate al ripristino della spiaggia sommersa; • Riempimenti di banchine e terrapieni in ambito portuale; • Riutilizzi a terra; • Spostamento in ambiente sommerso; • Deposizione in bacini di contenimento; • Immersione in aree marine non costiere.
A2	<ul style="list-style-type: none"> • Ricostruzione di strutture naturali in ambito marino costiero compresa la deposizione finalizzata al ripristino della spiaggia sommersa (solo nel caso di prevalente composizione sabbiosa) salvo diverse disposizioni di cui alla normativa regionale. • Riempimenti di banchine e terrapieni in ambito portuale; • Riutilizzi a terra; • Spostamento in ambiente sommerso; • Deposizione in bacini di contenimento; • Immersione in aree marine non costiere.
B1	<ul style="list-style-type: none"> • Riutilizzi a terra; • Spostamento in ambiente sommerso; • Deposizione in bacini di contenimento che assicurino il trattenimento di tutte le frazioni granulometriche del sedimento sugli argini laterali (incluso il riempimento di banchine).
B2	<ul style="list-style-type: none"> • Riutilizzi a terra; • Deposizione all'interno di bacini di contenimento che assicuri il trattenimento di tutte le frazioni granulometriche dei materiali sugli argini laterali e sul fondo. • Smaltimento presso discarica a terra.
C1	<ul style="list-style-type: none"> • Rimozione in sicurezza che limiti l'eventuale diffusione della contaminazione e operazioni di recupero; • Rimozione in sicurezza e deposizione in bacini di contenimento che assicuri il trattenimento di tutte le frazioni granulometriche dei materiali sugli argini laterali e sul fondo. • Rimozione in sicurezza e smaltimento alternativo
C2	<ul style="list-style-type: none"> • Materiale la cui rimozione e gestione deve essere sottoposta a procedure di particolare cautela ambientale

Tabella 28. Classificazione della qualità dei sedimenti l'elaborazione finale WOE dei risultati chimici ed ecotossicologici secondo i criteri di ponderazione integrata di SediquaSoft.

Sample code	LCL (WOE RISK)	WOE LCL EVALUATION	Col. B (WOE RISK)	WOE Col.B EVALUATION
Carote a mare				
CA-A (0-50)	52	MAJOR	2	ABSENT
CA-A (50-100)	50	MAJOR	0	ABSENT
CA-A (100-150)	53	MAJOR	3	ABSENT
CA-A (150-200)	51	MAJOR	1	ABSENT
CA-B (0-50)	52	MAJOR	2	ABSENT
CA-B (50-100)	52	MAJOR	2	ABSENT
CA-B (100-150)	52	MAJOR	2	ABSENT
CA-B (150-200)	51	MAJOR	1	ABSENT
CA-C (0-50)	51	MAJOR	1	ABSENT
CA-C (50-100)	53	MAJOR	3	ABSENT
CA-C (100-150)	51	MAJOR	1	ABSENT
CA-C (150-200)	50	MAJOR	0	ABSENT
CA-D (0-50)	52	MAJOR	2	ABSENT
CA-D (50-100)	52	MAJOR	2	ABSENT
Carote a terra				
CA-1 (0-50)	50	MAJOR	0	ABSENT
CA-1 (300-400)	9	ABSENT	1	ABSENT
CA-1 (550-600)	1	ABSENT	1	ABSENT
CA-2 (200-300)	50	MAJOR	0	ABSENT
CA-2 (300-350)	50	MAJOR	0	ABSENT
CA-2 (550-600)	0	ABSENT	0	ABSENT
CA-3 (0-50)	50	MAJOR	8	ABSENT
CA-3 (300-350)	50	MAJOR	0	ABSENT
CA-3 (500-550)	0	ABSENT	0	ABSENT
CA-4 (150-200)	50	MAJOR	0	ABSENT
CA-4 (300-350)	0	ABSENT	0	ABSENT
CA-4 (450-500)	31	MODERATE	0	ABSENT
CA-5 (150-200)	8	ABSENT	0	ABSENT
CA-5 (200-250)	50	MAJOR	0	ABSENT
CA-5 (400-450)	0	ABSENT	0	ABSENT

ABSENT 0-10
SLIGHT 10-25
MODERATE 25-45
MAJOR 45-70
SEVERE 70-100

Figura 6. Output del software di elaborazione Sediquasoft relativo all'elaborazione finale WOE, al calcolo dell'indice di rischio complessivo e alla sua attribuzione alla relativa classe di rischio riferita a varie linee guida e normative nazionali ed internazionali (descritto in Piva et al., 2011 e Benedetti et al., 2012).

Mas_integrazione

Integrazione manuale Integrazione geografica

RISULTATI DELL'INTEGRAZIONE

LCB (Pelite>10%)	<input type="text" value="50,43"/>				
LCB (Pelite<10%)	<input type="text" value="50,43"/>				
LCL	<input type="text" value="28,16"/>	ABSENT	SLIGHT	MODERATE	MAJOR
ERL	<input type="text" value="50,43"/>	0.. 10	10.. 25	25.. 45	45.. 70
ERM	<input type="text" value="10,84"/>				SEVERE
TEL	<input type="text" value="50,43"/>				70.. 100
PEL	<input type="text" value="18,33"/>				
ISQG Low ANZECC	<input type="text" value="0,54"/>				
ISQG_High_ANZECC_00_09	<input type="text" value="0"/>				
DM56/09 (SQA)	<input type="text" value="50,43"/>				
Col A (Dlg.vo_152/06)	<input type="text" value="24,54"/>				
Col B (Dlg.vo_152/06)	<input type="text" value="0,43"/>				

Salva questo risultato nella tabella sottostante

Per eliminare una riga della tabella sottostante, scrivi il numero dell'Identificativo da eliminare e premi il tasto Elimina

ID	Sample_code_chimica	LCBmag1C	LCBmin10	LCL	ERL	ERM	TEL	PEL	ISQG_Low_A	ISQG_High_A
17	CA-A (0-50)	51,65	51,65	51,65	51,65	19,55	51,65	29,69	2,25	0
19	CA-A (50-100)	50,43	50,43	50,43	50,43	17,8	50,43	27,31	0,88	0
20	CA-A (100-150)	52,67	52,67	52,67	52,67	15,53	52,67	28,34	3,09	0
21	CA-A (150-200)	50,59	50,59	50,59	50,59	13,85	50,59	25,35	0,81	0
22	CA-B (0-50)	52,45	52,45	52,45	52,45	18,72	52,45	27,43	2,83	0
23	CA-B (50-100)	52,09	52,09	52,09	52,09	20,01	52,09	29,02	2,52	0

Record: 1 di 1 Nessun filtro Cerca

5. BIBLIOGRAFIA CITATA

- AA.VV. (2001). Metodologie analitiche di riferimento. Programma di monitoraggio per il controllo dell'ambiente marino-costiero (triennio 2001-2003). A.M. Cicero & I. Di Girolamo (Eds), Ministero Ambiente e Territorio – ICRAM.
- ASTM (1995). Standard guide for conducting static acute toxicity tests with echinoid embryos- E 1563-95. pp. 1029-1046. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, pp. 1029-1046.
- ASTM (2004). Standard guide for conducting static acute toxicity tests with echinoid embryos- E 1563-98. American Society for Testing and Materials, Philadelphia.
- Azur Environmental (1995a). Microtox® Acute Toxicity Comparison & Inhibition Test, 30 pp.
- Azur Environmental (1995b). Microtox® Acute Toxicity Solid-Phase Test, 20 pp.
- Benedetti M., Ciaprini F., Piva F., Onorati F., Fattorini D., Notti A., Ausili A., Regoli F. (2012). A multidisciplinary weight of evidence approach toward polluted sediments: integrating sediment chemistry, bioavailability, biomarkers responses and bioassays. *Environ. Intern.* 38: 17-28.
- Bocchetti R., Fattorini D., Pisanelli B., Macchia S., Oliviero L., Pilato F., Pellegrini D., Regoli F. (2008). Contaminant accumulation and biomarker responses in caged mussels, *Mytilus galloprovincialis*, to evaluate bioavailability and toxicological effects of remobilized chemicals during dredging and disposal operations in harbour areas. *Aquat. Toxicol.* 89: 257-266.
- Clementson L. A., Wayte S. E. (1992). The effects of frozen storage of open-ocean seawater sample on the concentration of dissolved Phosphate and Nitrate. *Wat. Res.* 26 (9): 1171-1176.
- Environment Canada (1992). Biological test method: fertilization assay using Echinoids (sea urchins and sand dollars. Environmental Protection Series. EPS 1/RM/27, Ottawa, Canada.
- Fattorini D., Notti A., Di Mento R., Cicero AM., Gabellini M., Russo A., Regoli F. (2008). Seasonal, spatial and inter-annual variations of trace metals in mussels from the Adriatic Sea: a regional gradient for arsenic and implications for monitoring the impact of off-shore activities. *Chemosphere.* 72: 1524–1533.
- Finney L. (1971). Probit Analysis. Cambridge University Press, London, UK.
- Gorbi G., Sei S., Invidia M., Bettoni F. (2006). Toxicity tests on egg/nauplius stages of *Acartia tonsa*: a new bioassay proposal. *Bio. Mar. Medit.*, 131: 1081-1084.

- Hamilton M. A., Russo R. C, Thurston R. V. (1978). Trimmed Spearman-Kärber method for estimating median lethal concentrations in toxicity bioassays. *Environ. Sci. Technol.* 12: 714-720.
- ICRAM-APAT (2007). Manuale per la movimentazione dei sedimenti marini. (consultabile on-line all'indirizzo www.isprambiente.it).
- ISO (2005). Water Quality: Determination of acute toxicity of marine or estuarine sediments to amphipods". ISO method 16712.
- ISO (2006). Water quality: determination of the inhibitory effect of water samples on the light emission of *Vibrio fischeri* (luminescent bacteria test) – part 3: method using freeze-dried bacteria. ISO/CD 11348-3.
- ISPRA (2011). Batterie di saggi ecotossicologici per sedimenti di acque salate e salmastre. Manuali e linee guida - 67/2011, ISBN 978-88-448-0498-5 (consultabile on-line all'indirizzo www.isprambiente.it).
- Long E. R. 1992. Ranges in chemical concentrations in sediments associated with adverse biological effects. *Marine Pollution Bulletin* 24: 38-45.
- Long E. R., Macdonald D. D., Smith S. L., Calder F. D. 1995. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. *Environmental Management* 19: 81-97.
- Macdonald D. D., Carr R. S., Calder F. D., Long E. R., Ingersoll, C. G. 1996. Development and evaluation of sediment quality guidelines for Florida coastal waters. *Ecotoxicology*. 5: 253-278.
- Onorati F., Mecozzi M. (2004). Effects of two diluents in the Microtox toxicity bioassay with marine sediments. *Chemosphere* 54: 679-687.
- Onorati F., Volpi Ghirardini, A, (2001). Informazioni fornite dalle diverse matrici da testare con i saggi biologici: Applicabilità di *Vibrio fischeri*, *Biologia Marina Mediterranea*, 8(2): 41-59.
- Pastorok R.A., Anderson J.W., Butcher M.K., Sexton J.E., Cherr G., Dinnel P., Caldwell R., Chapman P. (1995). Inter- and intralaboratory variability of marine chronic toxicity test methods. *TAPPI Proceedings - International Environmental Conference 2*, pp. 1029-1047.
- Piva F., Ciaprini F., Onorati F., Benedetti M., Fattorini D., Ausili A., Regoli F. (2011). Assessing sediment hazard through a weight of evidence approach with bioindicator organisms: A practical model to elaborate data from sediment chemistry, bioavailability, biomarkers and ecotoxicological bioassays. *Chemosphere* 83: 475–485.

- Savorelli F., Sei S., Gorbi G., Invidia M., Palazzi D., Gelli F., Trentini P.L., Magaletti E. (2006). Evaluation of oil dispersant toxicity: application of the bioassay on the egg/nauplius stages of the copepod *Acartia tonsa*. *Bio. Mar. Medit.*, 131: 1112-1115.
- USACE, UNITED STATES OF AMERICA CORP OF ENGINEERS (1991). Evaluation of dredged material proposed for ocean disposal. Testing Manual USEPA-503-8-90/002: 219 pp.
- US EPA (1991). Early-Standard Operating Procedure Conducting the Sea Urchin *Arbacia punctulata* Fertilization Test. Environmental Research Laboratory, Narragansett, RI, pp 125-131.
- US EPA (1994). Short-Term Methods for Estimating the Chronic Toxicity of Effluents and Receiving Water to Marine and Estuarine Organism. 600-4-91-003, Cincinnati, Ohio.

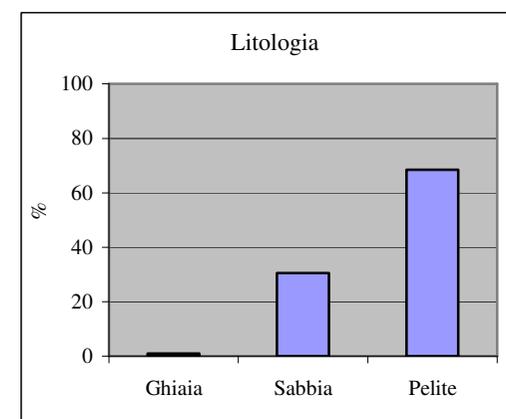
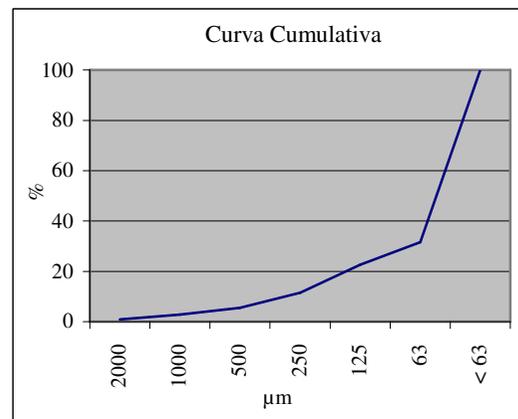
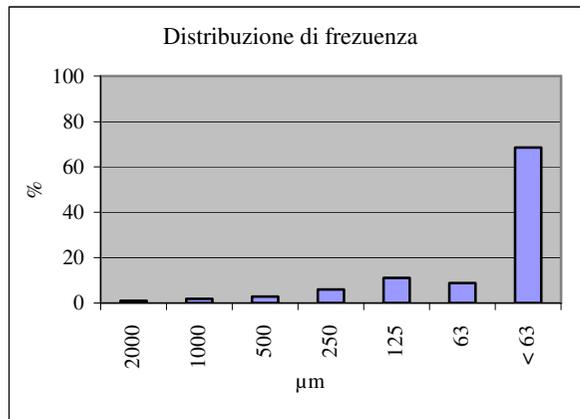
APPENDICE 1- SCHEDE GRANULOMETRICHE

Schede granulometriche dei 29 campioni di sedimento

CA A 0-50

μm	F. Semplice %	F. Cumulata %
2000	0,93	0,93
1000	1,85	2,78
500	2,78	5,56
250	6,02	11,57
125	11,11	22,69
63	8,80	31,48
< 63	68,52	100,00

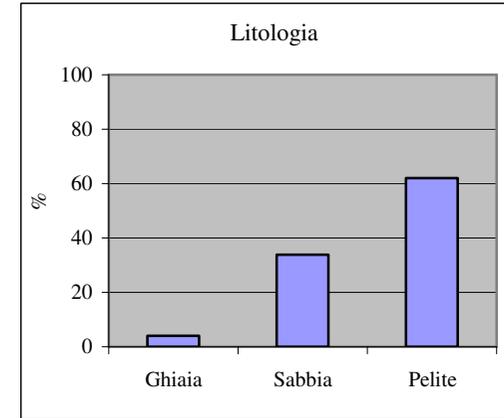
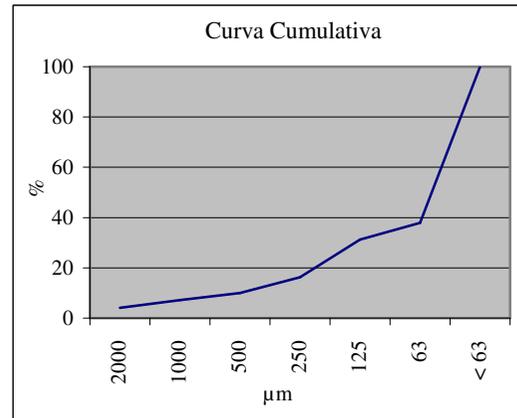
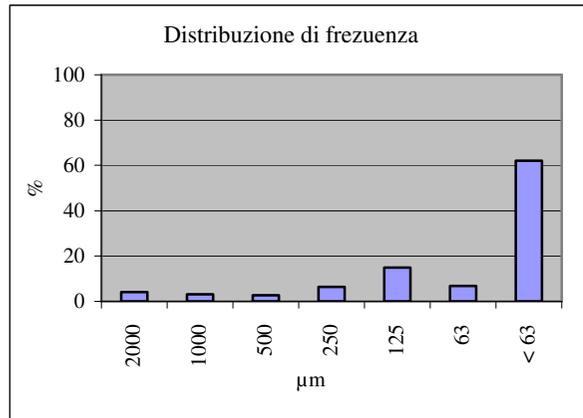
Litologia (%)	
Ghiaia	0,93
Sabbia	30,56
Pelite	68,52



CA A 50-100

μm	F. Semplice %	F. Cumulata %
2000	4,07	4,07
1000	3,17	7,24
500	2,71	9,95
250	6,33	16,29
125	14,93	31,22
63	6,79	38,01
< 63	61,99	100,00

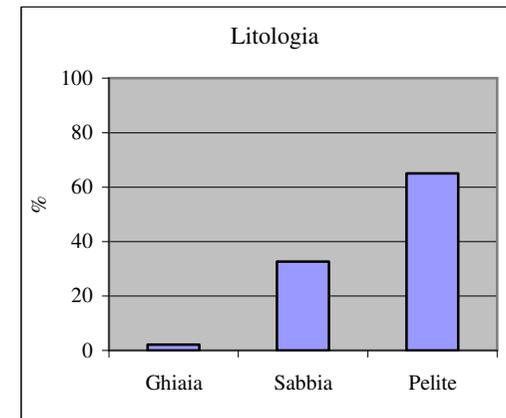
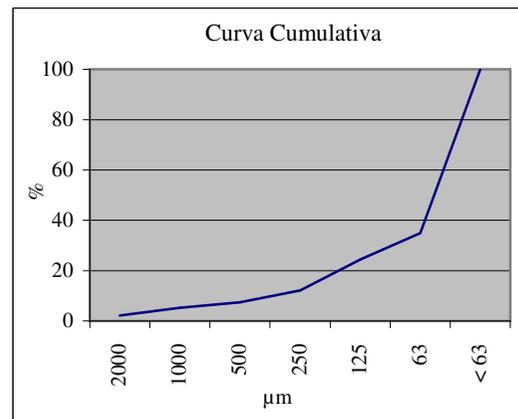
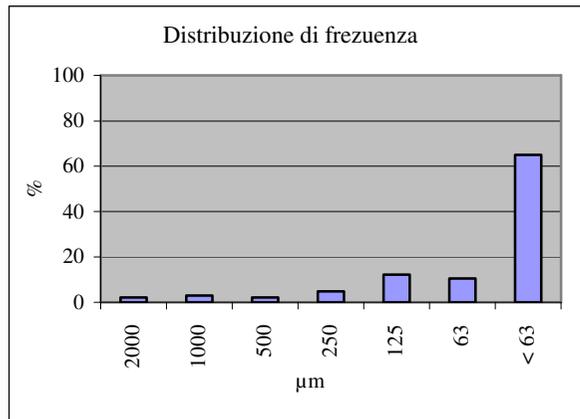
Litologia (%)	
Ghiaia	4,07
Sabbia	33,94
Pelite	61,99



CA A 100-150

μm	F. Semplice %	F. Cumulata %
2000	2,18	2,18
1000	3,06	5,24
500	2,18	7,42
250	4,80	12,23
125	12,23	24,45
63	10,48	34,93
< 63	65,07	100,00

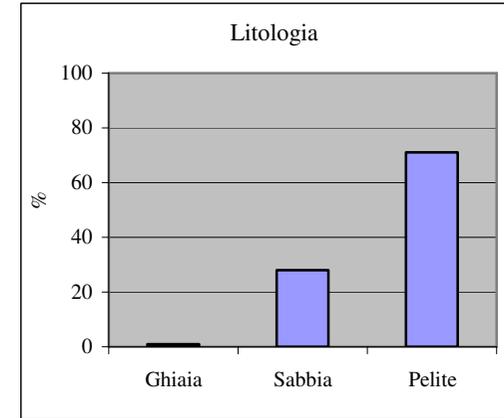
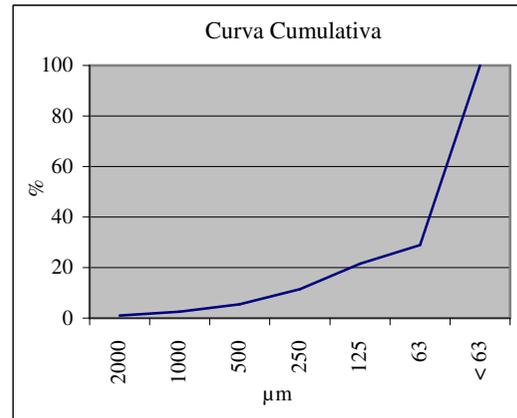
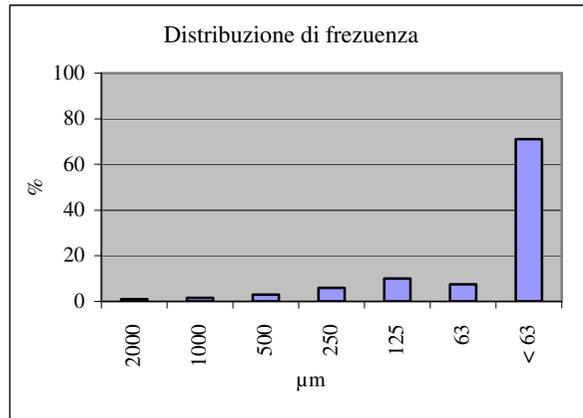
Litologia (%)	
Ghiaia	2,18
Sabbia	32,75
Pelite	65,07



CA A 150-200

μm	F. Semplice %	F. Cumulata %
2000	1,00	1,00
1000	1,50	2,50
500	3,00	5,50
250	6,00	11,50
125	10,00	21,50
63	7,50	29,00
< 63	71,00	100,00

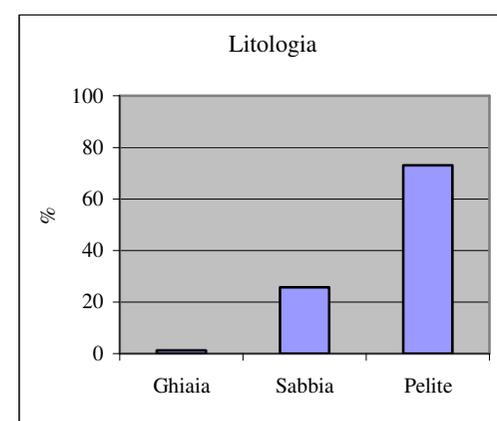
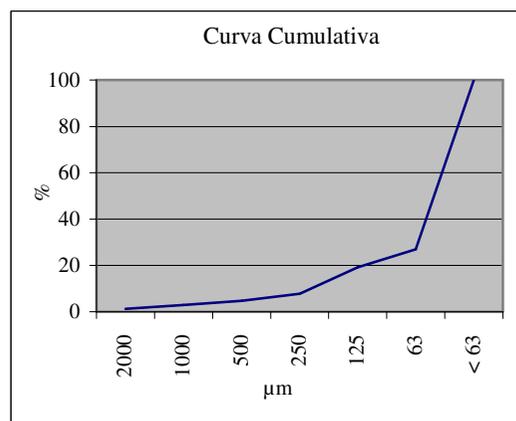
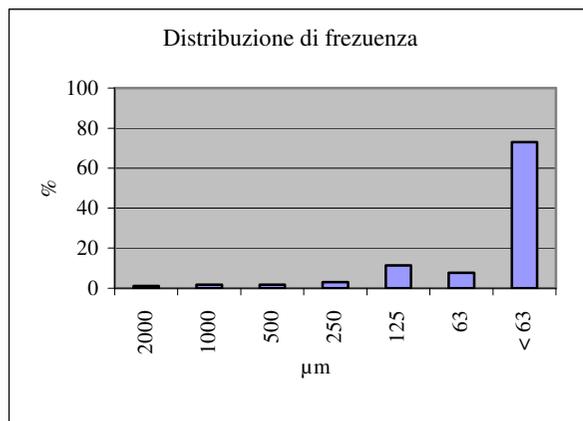
Litologia (%)	
Ghiaia	1,00
Sabbia	28,00
Pelite	71,00



CA B 0-50

μm	F. Semplice %	F. Cumulata %
2000	1,20	1,20
1000	1,80	2,99
500	1,80	4,79
250	2,99	7,78
125	11,38	19,16
63	7,78	26,95
< 63	73,05	100,00

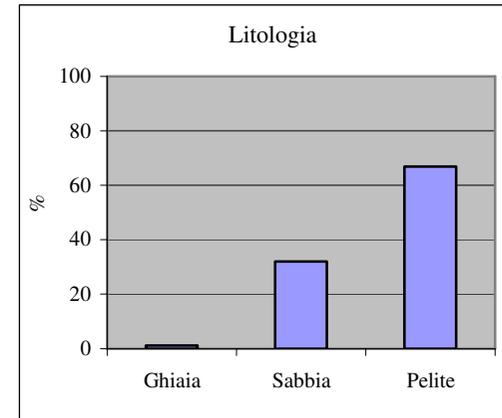
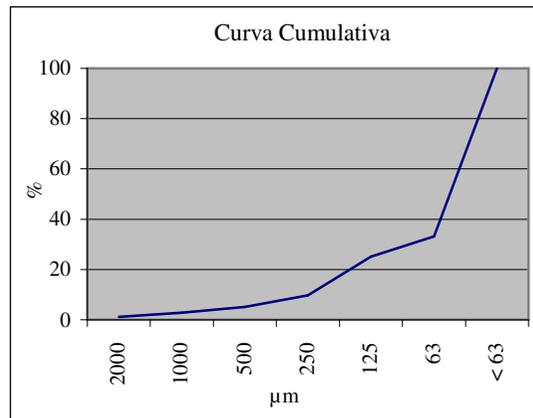
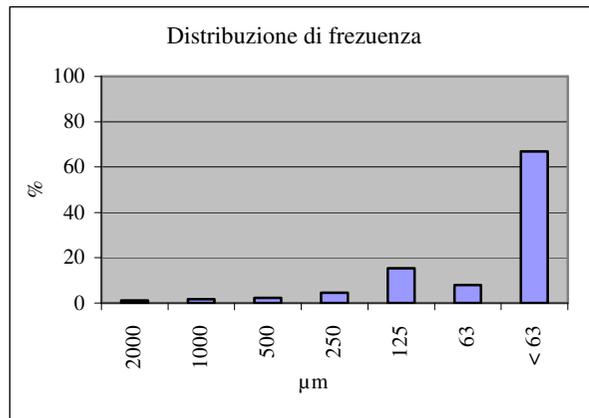
Litologia (%)	
Ghiaia	1,20
Sabbia	25,75
Pelite	73,05



CA B 50-100

μm	F. Semplice %	F. Cumulata %
2000	1,14	1,14
1000	1,71	2,86
500	2,29	5,14
250	4,57	9,71
125	15,43	25,14
63	8,00	33,14
< 63	66,86	100,00

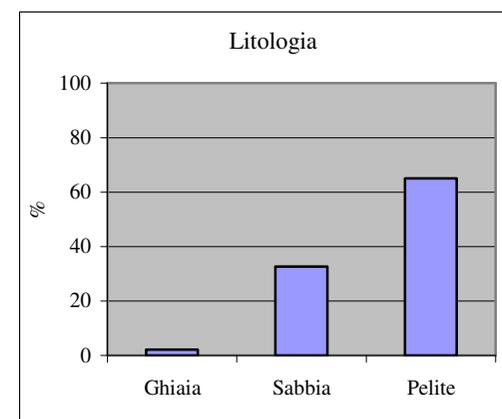
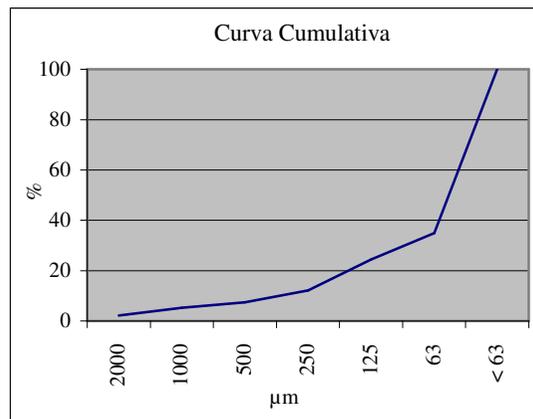
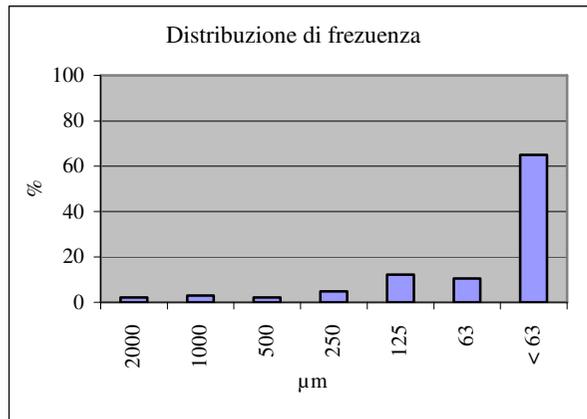
Litologia (%)	
Ghiaia	1,14
Sabbia	32,00
Pelite	66,86



CA B 100-150

μm	F. Semplice %	F. Cumulata %
2000	2,18	2,18
1000	3,06	5,24
500	2,18	7,42
250	4,80	12,23
125	12,23	24,45
63	10,48	34,93
< 63	65,07	100,00

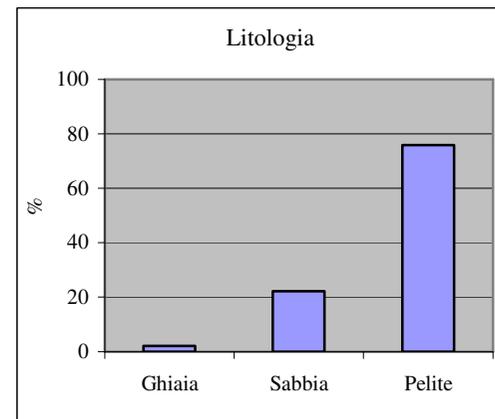
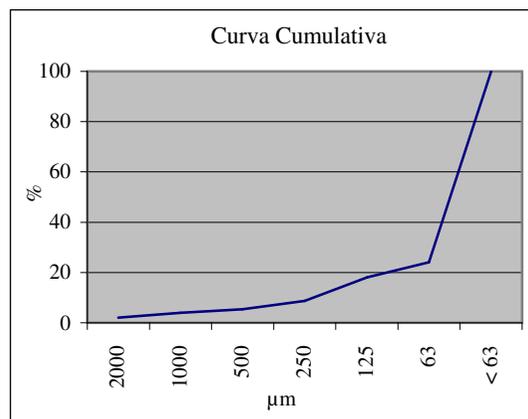
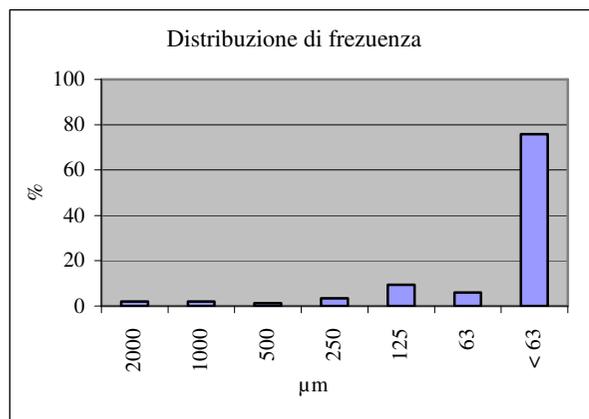
Litologia (%)	
Ghiaia	2,18
Sabbia	32,75
Pelite	65,07



CA B 150-200

μm	F. Semplice %	F. Cumulata %
2000	2,01	2,01
1000	2,01	4,03
500	1,34	5,37
250	3,36	8,72
125	9,40	18,12
63	6,04	24,16
< 63	75,84	100,00

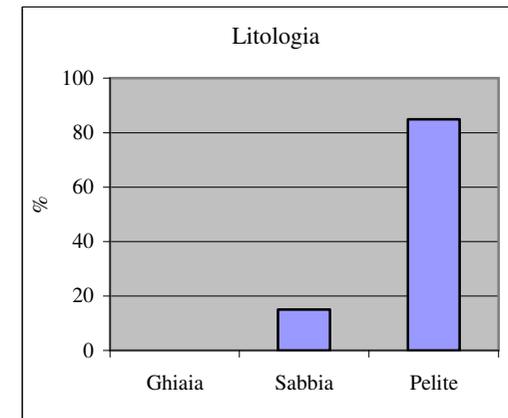
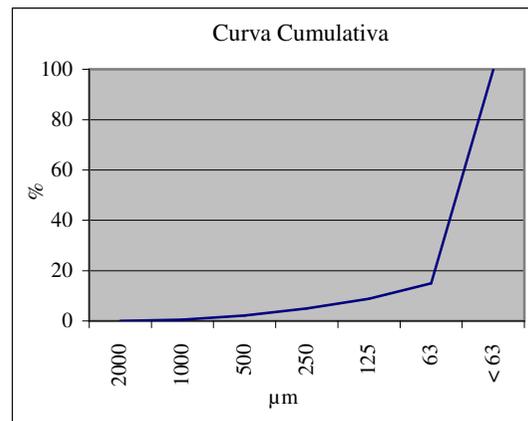
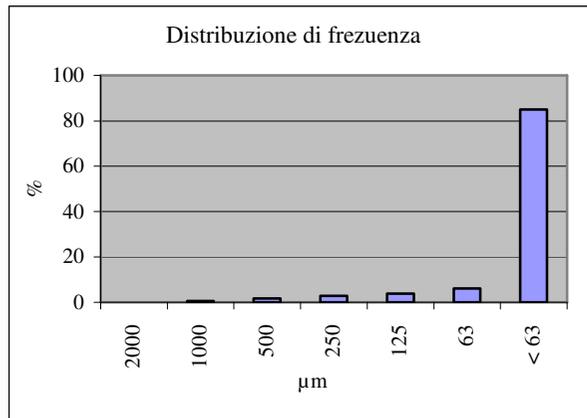
Litologia (%)	
Ghiaia	2,01
Sabbia	22,15
Pelite	75,84



CA C 0-50

μm	F. Semplice %	F. Cumulata %
2000	0,00	0,00
1000	0,56	0,56
500	1,67	2,22
250	2,78	5,00
125	3,89	8,89
63	6,11	15,00
< 63	85,00	100,00

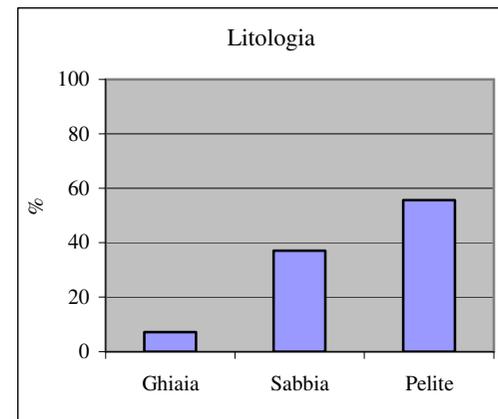
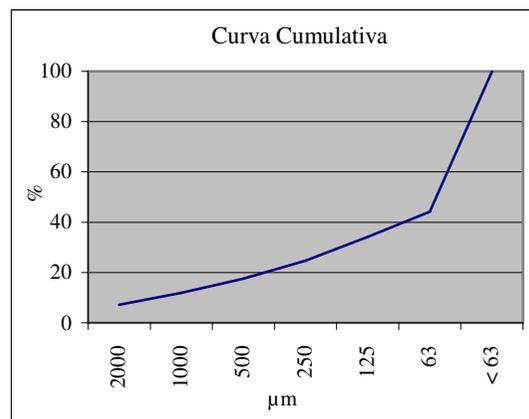
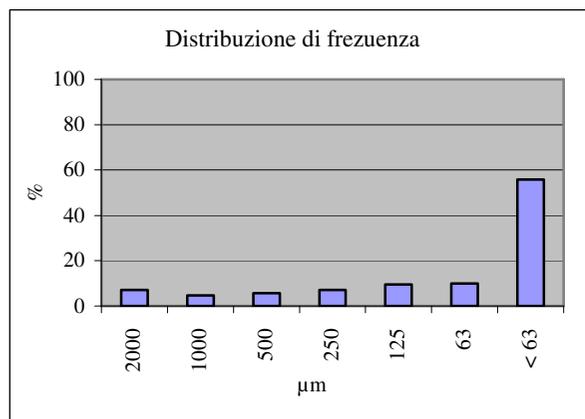
Litologia (%)	
Ghiaia	0,00
Sabbia	15,00
Pelite	85,00



CA C 50-100

μm	F. Semplice %	F. Cumulata %
2000	7,14	7,14
1000	4,76	11,90
500	5,71	17,62
250	7,14	24,76
125	9,52	34,29
63	10,00	44,29
< 63	55,71	100,00

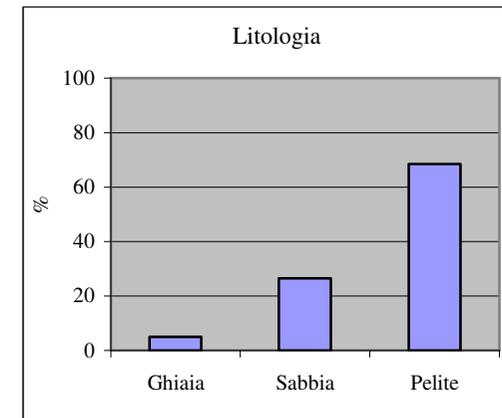
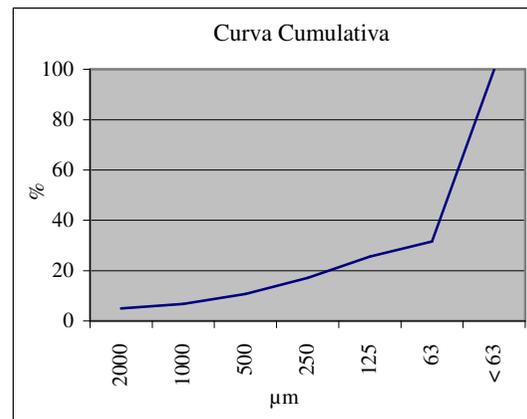
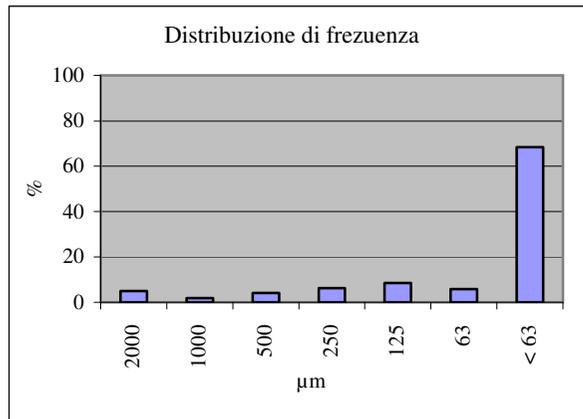
Litologia (%)	
Ghiaia	7,14
Sabbia	37,14
Pelite	55,71



CA C 100-150

μm	F. Semplice %	F. Cumulata %
2000	4,95	4,95
1000	1,80	6,76
500	4,05	10,81
250	6,31	17,12
125	8,56	25,68
63	5,86	31,53
< 63	68,47	100,00

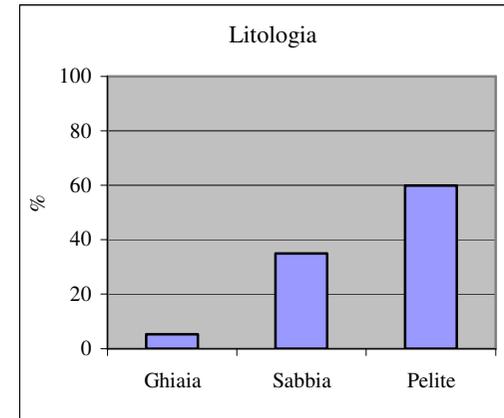
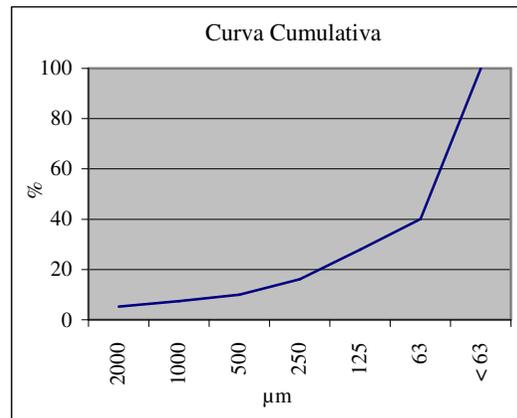
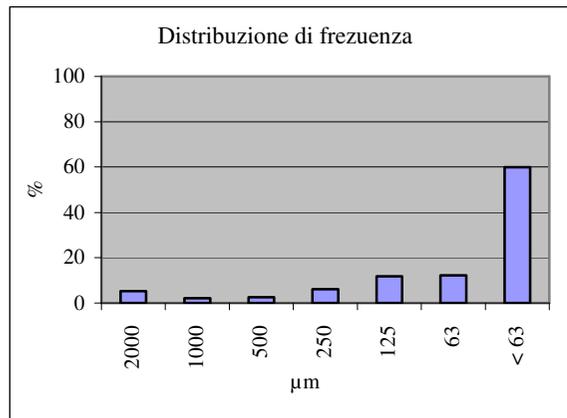
Litologia (%)	
Ghiaia	4,95
Sabbia	26,58
Pelite	68,47



CA C 150-200

μm	F. Semplice %	F. Cumulata %
2000	5,24	5,24
1000	2,18	7,42
500	2,62	10,04
250	6,11	16,16
125	11,79	27,95
63	12,23	40,17
< 63	59,83	100,00

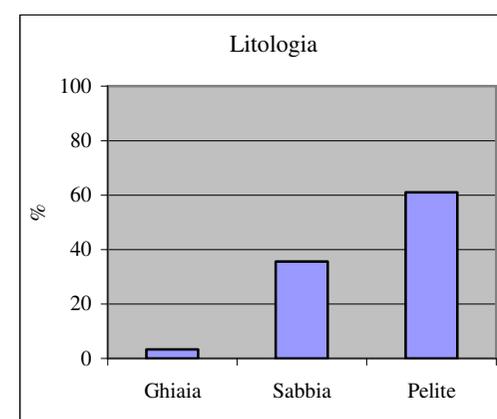
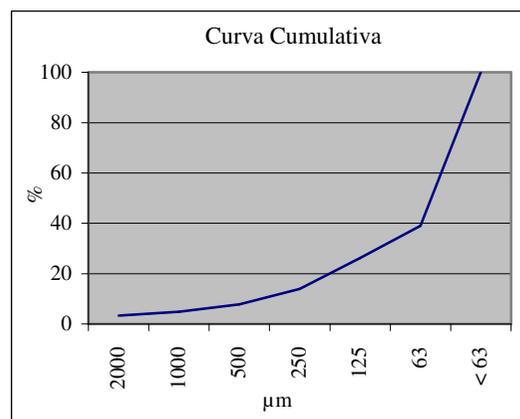
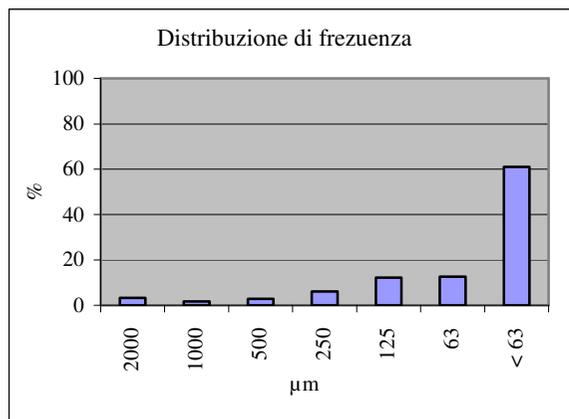
Litologia (%)	
Ghiaia	5,24
Sabbia	34,93
Pelite	59,83



CA D 0-50

μm	F. Semplice %	F. Cumulata %
2000	3,28	3,28
1000	1,64	4,92
500	2,87	7,79
250	6,15	13,93
125	12,30	26,23
63	12,70	38,93
< 63	61,07	100,00

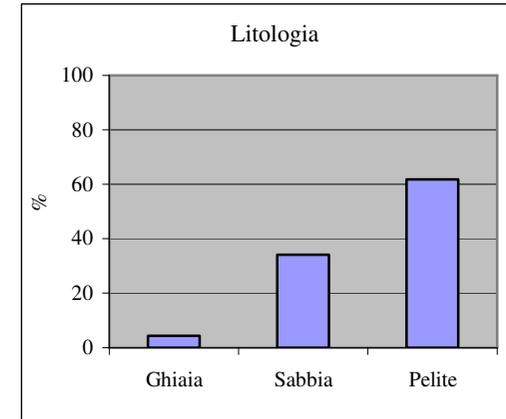
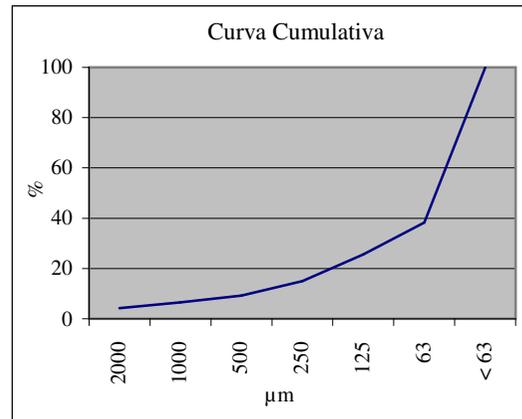
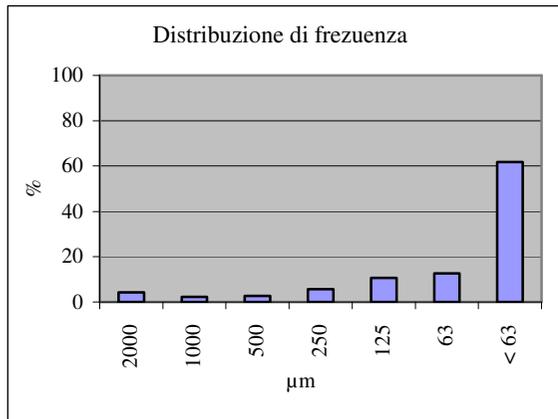
Litologia (%)	
Ghiaia	3,28
Sabbia	35,66
Pelite	61,07



CA D 50-100

μm	F. Semplice %	F. Cumulata %
2000	4,21	4,21
1000	2,30	6,51
500	2,68	9,20
250	5,75	14,94
125	10,73	25,67
63	12,64	38,31
< 63	61,69	100,00

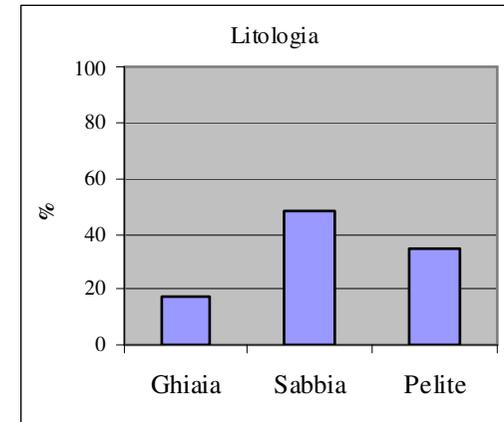
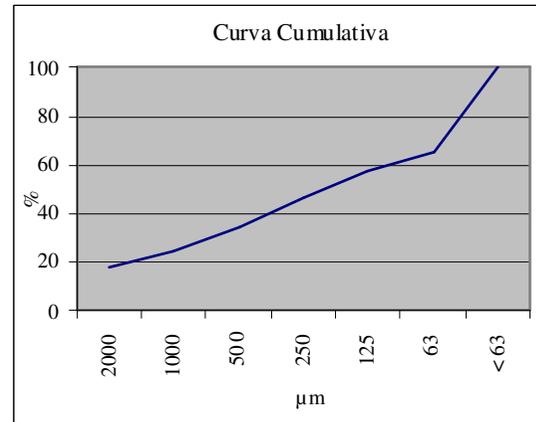
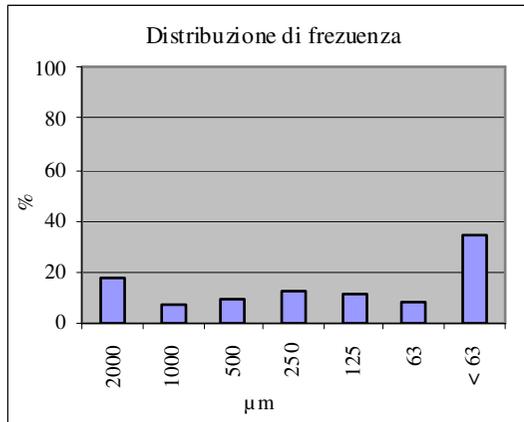
Litologia (%)	
Ghiaia	4,21
Sabbia	34,10
Pelite	61,69



CA 1 0-50

μm	F. Semplice %	F. Cumulata %
2000	17,50	17,50
1000	7,22	24,72
500	9,47	34,19
250	12,36	46,55
125	11,24	57,78
63	7,70	65,49
< 63	34,51	100,00

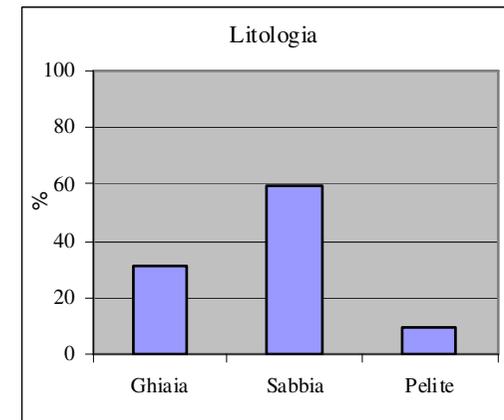
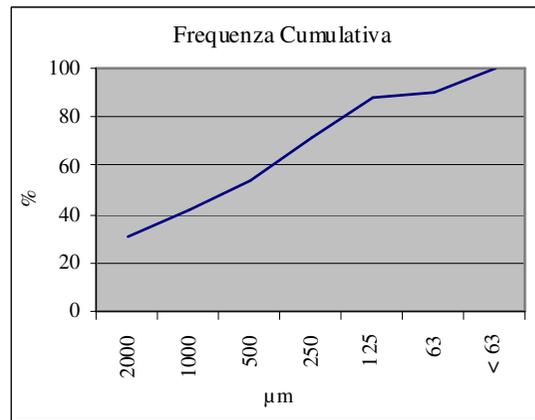
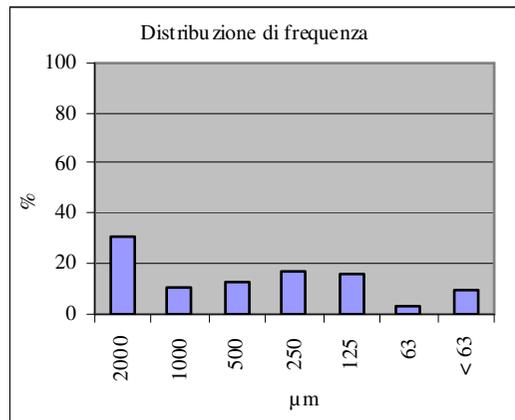
Litologia (%)	
Ghiaia	17,50
Sabbia	47,99
Pelite	34,51



CA 1 300-400

μm	F. Semplice %	F. Cumulata %
2000	30,98	30,98
1000	10,39	41,37
500	12,99	54,36
250	17,25	71,61
125	15,96	87,57
63	2,97	90,54
< 63	9,46	100,00

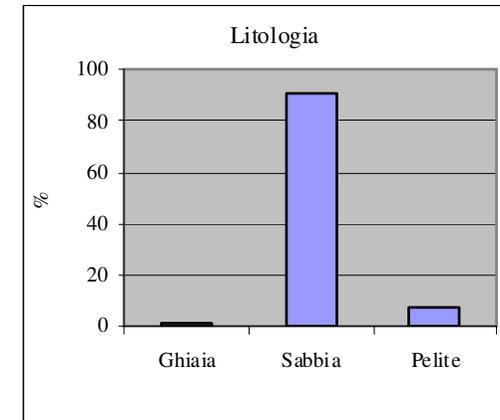
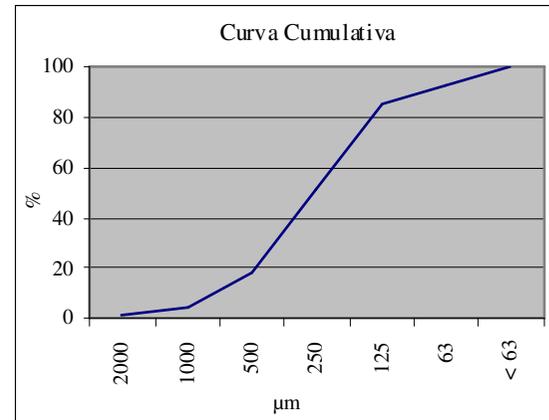
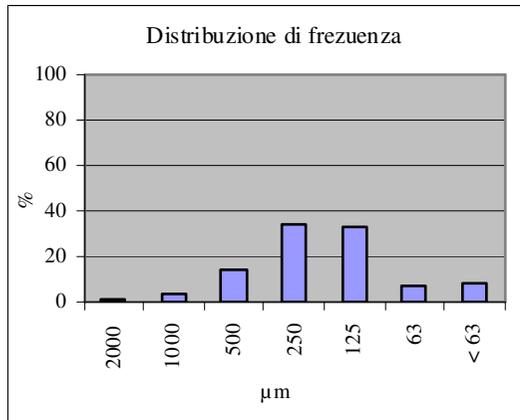
Litologia (%)	
Ghiaia	30,98
Sabbia	59,55
Pelite	9,46



CA 1 550-600

μm	F. Semplice %	F. Cumulata %
2000	1,13	1,13
1000	2,94	4,07
500	14,03	18,10
250	33,71	51,81
125	33,26	85,07
63	7,24	92,31
< 63	7,69	100,00

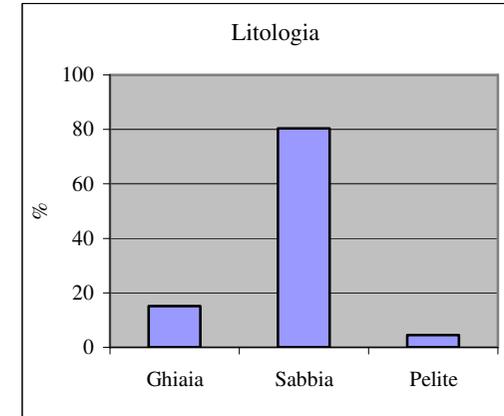
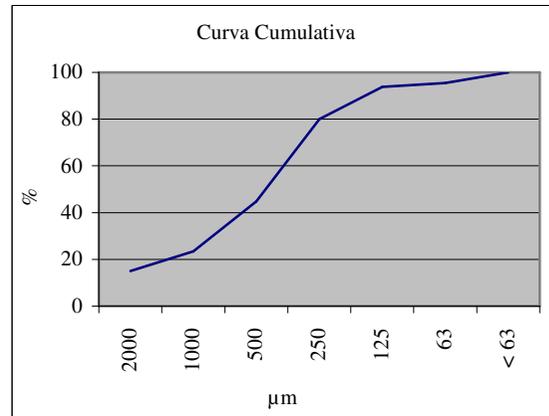
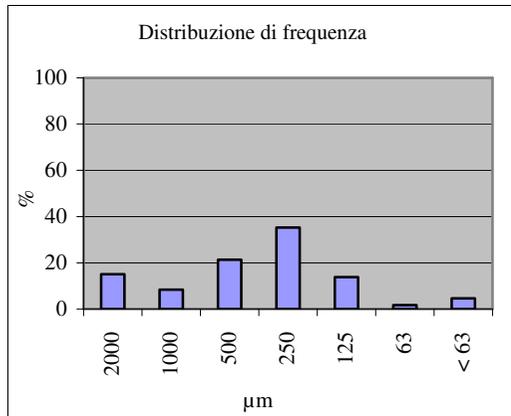
Litologia (%)	
Ghiaia	1,13
Sabbia	91,18
Pelite	7,69



CA 2 200-300

μm	F. Semplice %	F. Cumulata %
2000	15,09	15,09
1000	8,36	23,45
500	21,27	44,73
250	35,27	80,00
125	13,82	93,82
63	1,64	95,45
< 63	4,55	100,00

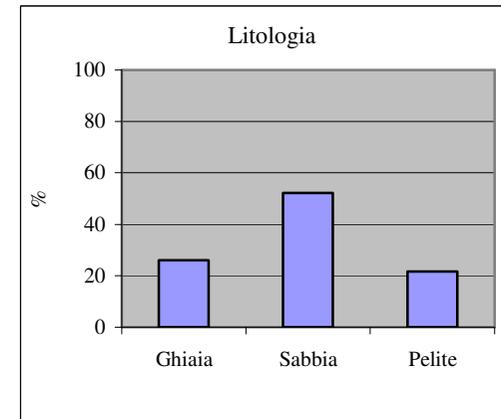
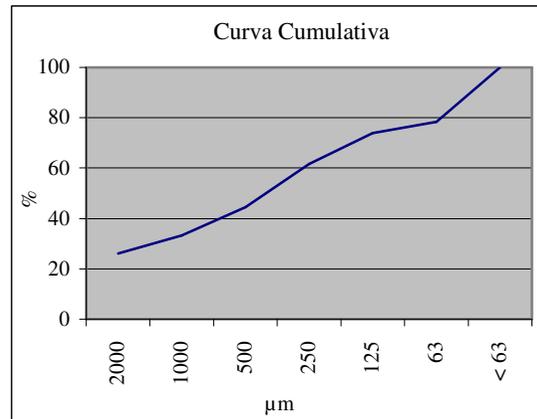
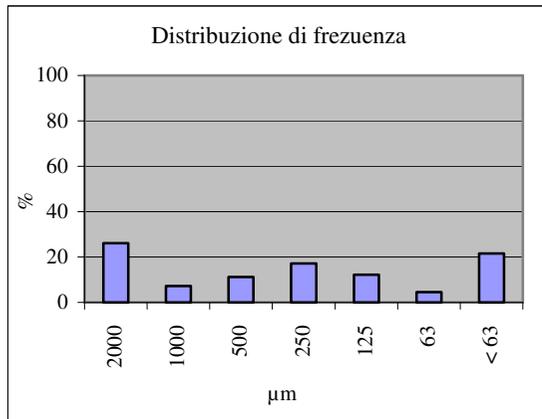
Litologia (%)	
Ghiaia	15,09
Sabbia	80,36
Pelite	4,55



CA 2 300-350

μm	F. Semplice %	F. Cumulata %
2000	26,13	26,13
1000	7,21	33,33
500	11,17	44,50
250	17,12	61,62
125	12,25	73,87
63	4,50	78,38
< 63	21,62	100,00

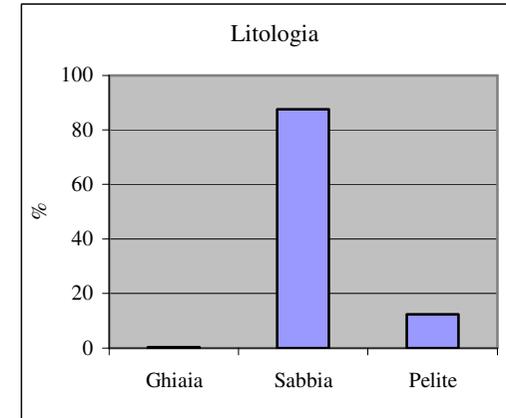
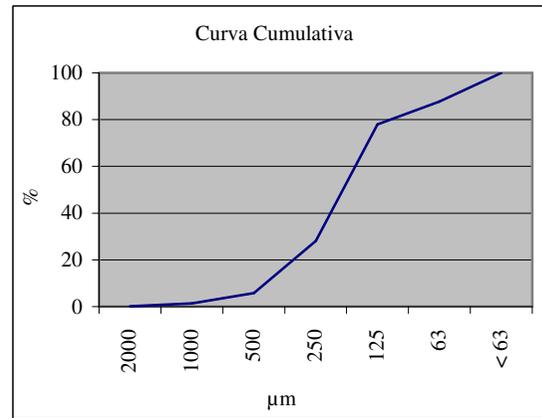
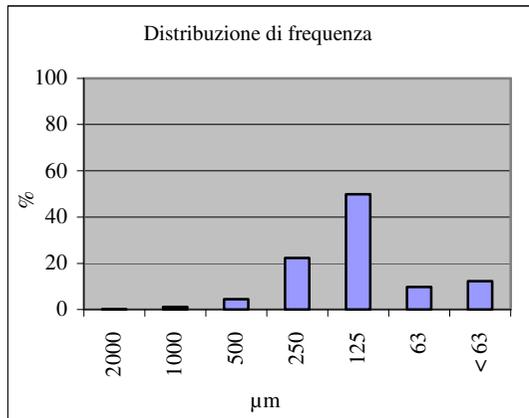
Litologia (%)	
Ghiaia	26,13
Sabbia	52,25
Pelite	21,62



CA 2 550-600

μm	F. Semplice %	F. Cumulata %
2000	0,19	0,19
1000	1,13	1,32
500	4,53	5,85
250	22,26	28,11
125	49,81	77,92
63	9,81	87,74
< 63	12,26	100,00

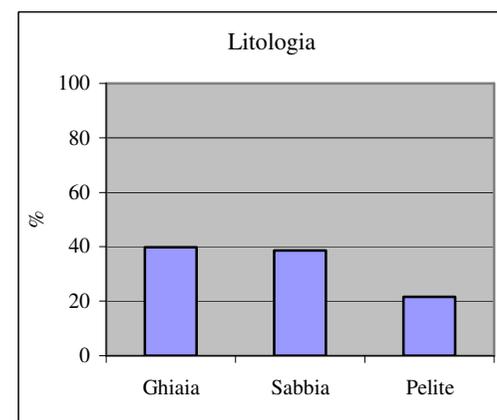
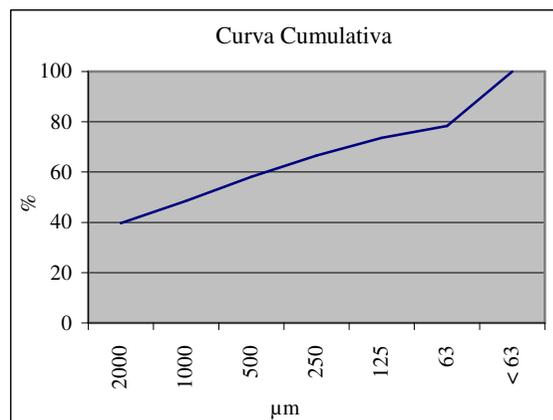
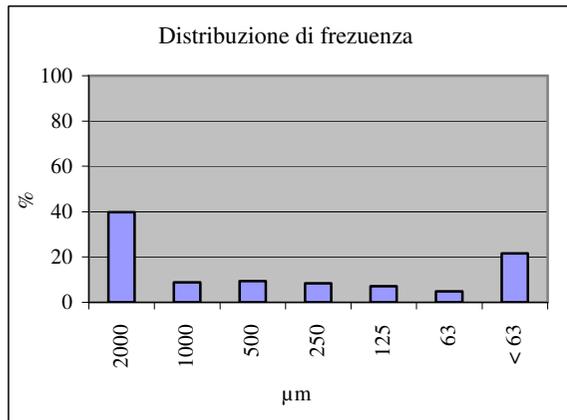
Litologia (%)	
Ghiaia	0,19
Sabbia	87,55
Pelite	12,26



CA 3 0-50

μm	F. Semplice %	F. Cumulata %
2000	39,79	39,79
1000	8,86	48,65
500	9,46	58,11
250	8,41	66,52
125	7,06	73,57
63	4,80	78,38
< 63	21,62	100,00

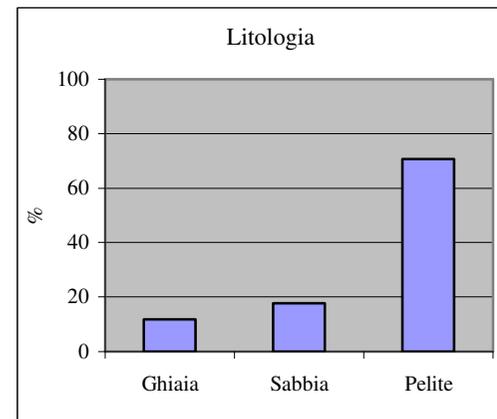
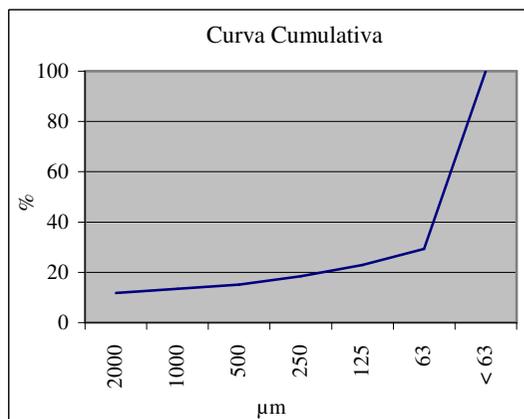
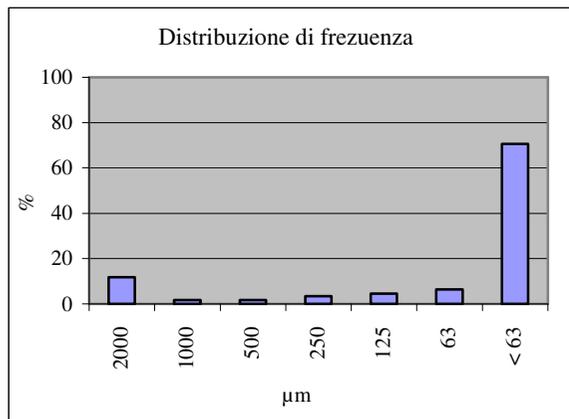
Litologia (%)	
Ghiaia	39,79
Sabbia	38,59
Pelite	21,62



CA 3 300-350

μm	F. Semplice %	F. Cumulata %
2000	11,76	11,76
1000	1,68	13,45
500	1,68	15,13
250	3,36	18,49
125	4,48	22,97
63	6,44	29,41
< 63	70,59	100,00

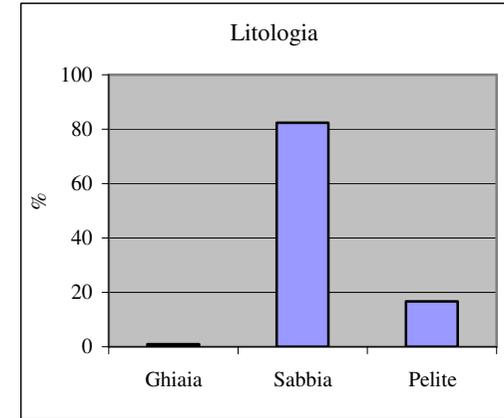
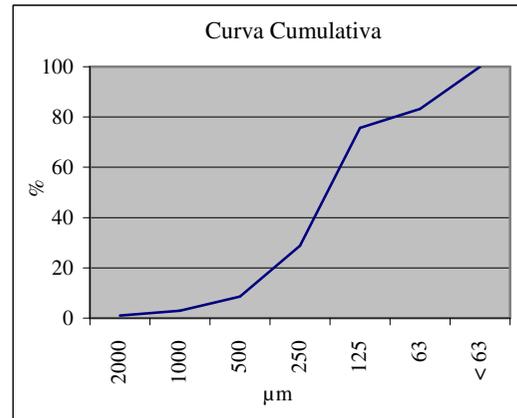
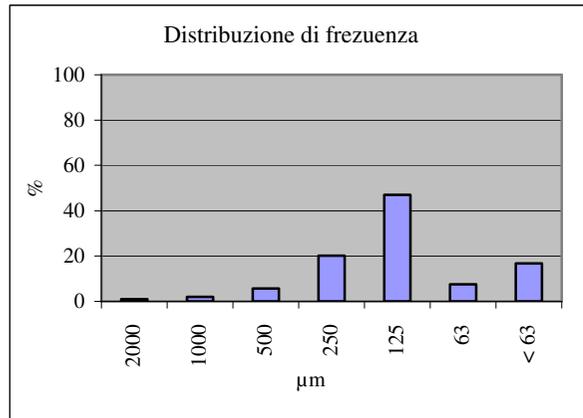
Litologia (%)	
Ghiaia	11,76
Sabbia	17,65
Pelite	70,59



CA 3 500-550

μm	F. Semplice %	F. Cumulata %
2000	0,97	0,97
1000	1,95	2,92
500	5,64	8,56
250	20,23	28,79
125	46,89	75,68
63	7,59	83,27
< 63	16,73	100,00

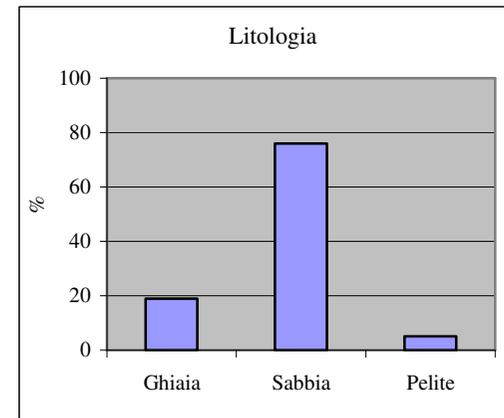
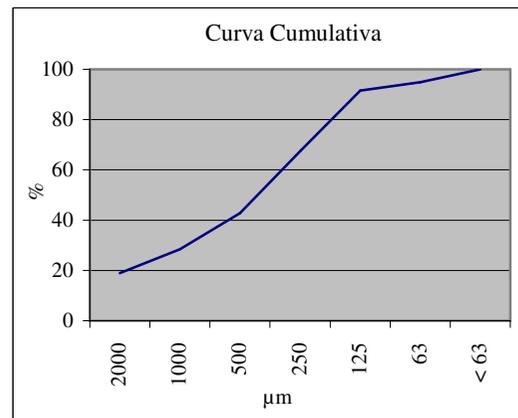
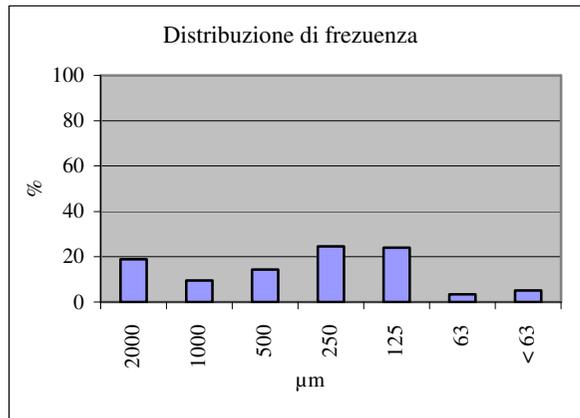
Litologia (%)	
Ghiaia	0,97
Sabbia	82,30
Pelite	16,73



CA 4 150-200

μm	F. Semplice %	F. Cumulata %
2000	18,94	18,94
1000	9,47	28,41
500	14,39	42,80
250	24,62	67,42
125	24,05	91,48
63	3,41	94,89
< 63	5,11	100,00

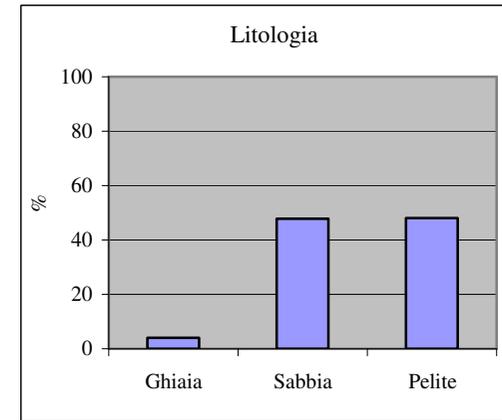
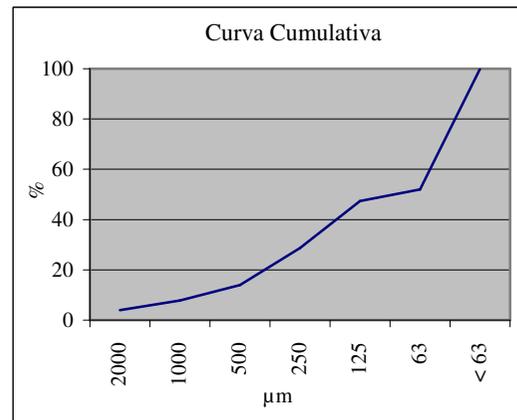
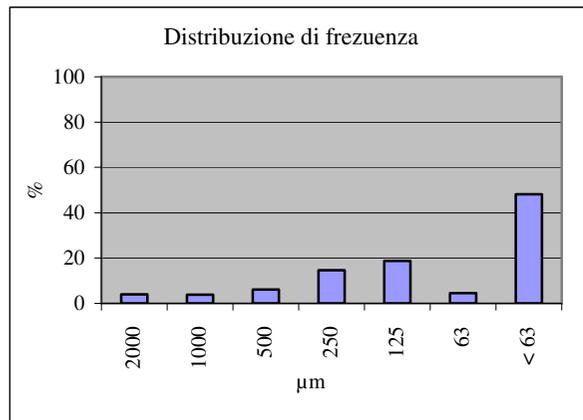
Litologia (%)	
Ghiaia	18,94
Sabbia	75,95
Pelite	5,11



CA 4 300-350

μm	F. Semplice %	F. Cumulata %
2000	4,03	4,03
1000	3,79	7,82
500	6,16	13,98
250	14,69	28,67
125	18,72	47,39
63	4,50	51,90
< 63	48,10	100,00

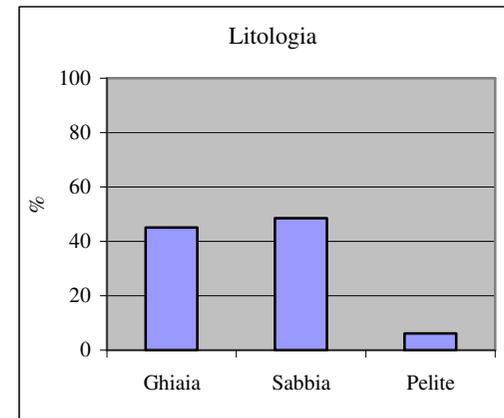
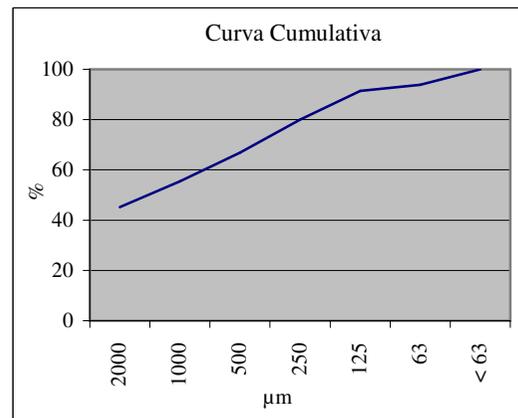
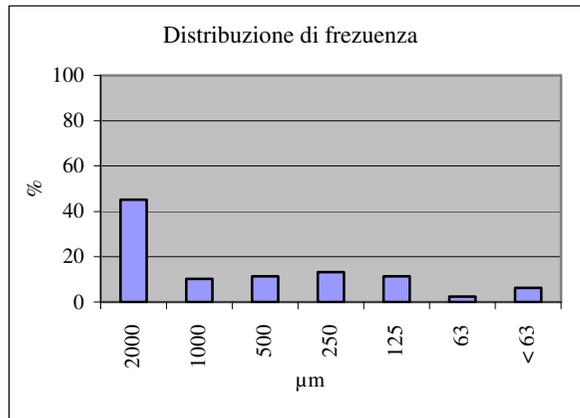
Litologia (%)	
Ghiaia	4,03
Sabbia	47,87
Pelite	48,10



CA 4 450-500

μm	F. Semplice %	F. Cumulata %
2000	45,20	45,20
1000	10,19	55,39
500	11,37	66,77
250	13,29	80,06
125	11,37	91,43
63	2,36	93,80
< 63	6,20	100,00

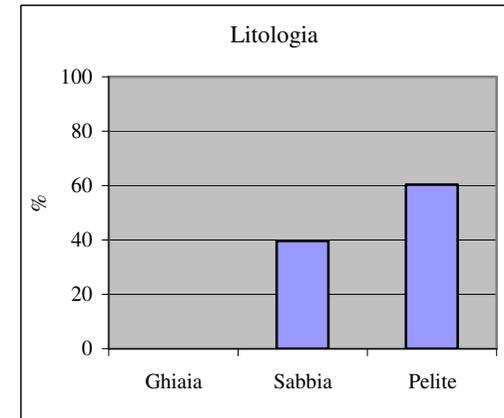
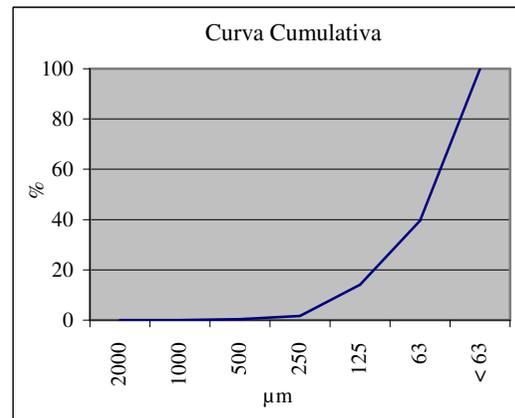
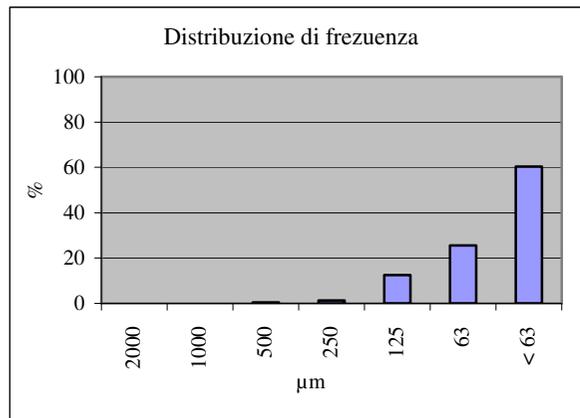
Litologia (%)	
Ghiaia	45,20
Sabbia	48,60
Pelite	6,20



CA 5 150-200

μm	F. Semplice %	F. Cumulata %
2000	0,00	0,00
1000	0,00	0,00
500	0,41	0,41
250	1,23	1,64
125	12,47	14,11
63	25,56	39,67
< 63	60,33	100,00

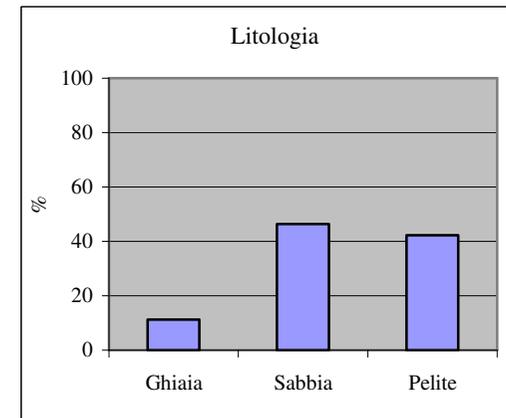
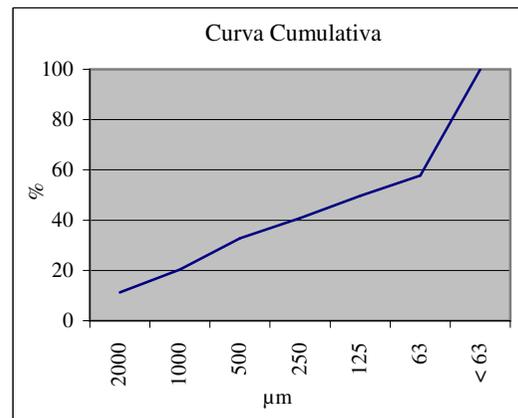
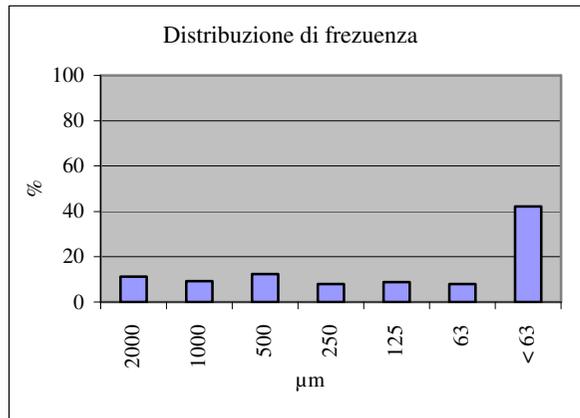
Litologia (%)	
Ghiaia	0,00
Sabbia	39,67
Pelite	60,33



CA 5 200-250

μm	F. Semplice %	F. Cumulata %
2000	11,22	11,22
1000	9,22	20,44
500	12,42	32,87
250	8,02	40,88
125	8,82	49,70
63	8,02	57,72
< 63	42,28	100,00

Litologia (%)	
Ghiaia	11,22
Sabbia	46,49
Pelite	42,28



CA 5 400-450

μm	F. Semplice %	F. Cumulata %
2000	41,49	41,49
1000	4,96	46,45
500	4,26	50,71
250	6,38	57,09
125	12,94	70,04
63	5,50	75,53
< 63	24,47	100,00

Litologia (%)	
Ghiaia	41,49
Sabbia	34,04
Pelite	24,47

